АДЕМИЯ НАУК СССР
ТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

ЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

3450—6807

*

№ 2 1958

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва, Д-219, Балтийский поселок, д. 42-Б.

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 3450 — 6807 **№ 2** **25 января 1958 г.**

I

(Рефераты 3450 — 4461)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор *Д. И. Тумаркин*

3450. **Очерк развития советской биохимии за 40 лет. Владимиров Г. Е.,** Физиол. ж. СССР, 1957, 43, № 11, 1052—1064

3451. **Развитие коксохимической промышленности СССР за 40 лет. Шелков А. К.,** Кокс и химия, 1957, № 11, 3—10

3452. **Коксохимическая промышленность СССР и основных капиталистических стран за 40 лет. Улицкий Л. И.,** Кокс и химия, 1957, № 11, 48—51

3453. **Лесохимическая промышленность за 40 лет. Хлызов А. Н., Фефилов В. В., Терентьева В. В.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 7, 3—6

3454. **Развитие советского холодильного хозяйства за 40 лет.**— Холодильная техника, 1957, № 3, 1—6

3455. **История развития атомно-молекулярной теории. Чжан Цзы-гао** （原子—分子理論的歷史發展. 張子高）, 化學世界, Хуасюэ тунбао, 1957, № 9, 1—3 (кит.)

3456. **К истории изучения вулканических пеплов Европейской части СССР. Карлов Н. Н.,** Бюл. Моск. о-ва испыт. природы. Отд. геол., 1957, **32,** № 2, 25—47

Исторический очерк и обзор исследований за 1863—1953 гг. Библ. 74 назв. Д. Т.

3457. **Двадцатилетие Сявского лесохимического комбината. Смирнов А. Г.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 7, 15—16

3458. **Из истории мельничного рассева в России (до 1917 г.). Воронцов О. С.,** Тр. Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, 1957, вып. 9, 159—178

Исторический очерк; 18 илл.; библ. 29 назв. Д. Т.

3459. **Развитие мукомольной и комбикормовой промышленности Ленинграда и ее роль в техническом прогрессе. Акатнов И. Н.,** В сб.: Пищевая пром-сть. Л., Сельхозгиз, 1957, 42—59

3460. **Развитие хлебопекарной промышленности Ленинграда. Смирнов Н. А., Яблонский А. С., Фефилов В. А., Пуховицкая З. Н., Колдобский Я. М.,** В сб.: Пищевая пром-сть. Л., Сельхозгиз, 1957, 23—41

3461. **Развитие кондитерской промышленности Ленинграда. Смольникова А. Ф.,** В сб.: Пищевая пром-сть. Л., Сельхозгиз, 1957, 169—186

3462. **Развитие мясной промышленности Ленинграда и роль Ленинградского мясокомбината в техническом прогрессе мясной промышленности СССР. Храмихин П. П.,** В сб.: Пищевая пром-сть. Л., Сельхозгиз, 1957, 60—74

3463. **Внедрение новой техники в рыбную промышленность и роль в этом Ленинграда. Курапцев П. А.,** В сб.: Пищевая пром-сть. Л., Сельхозгиз, 1957, 102—112

3464. **Роль Ленинграда в создании и развитии витаминной и лимоннокислотной промышленности СССР. Бурутто И. В.,** В сб.: Пищевая пром-сть. Л., Сельхозгиз, 1957, 187—203

3465. **Выдающийся русский ученый-химик Михаил Григорьевич Кучеров и его знаменитая реакция присоединения воды к ацетилену. (К 75-летию открытия реакции). Никитин В. И.,** Изв. Отд. естеств. наук АН ТаджССР, 1957, вып. 19, 117—127 (рез. тадж.)

3466. **Петр Григорьевич Меликишвили [Меликов] Цицишвили Н.** (პეტრე გრიგოლის-ძე მელიქიშვილი. ციციშვილი ნ.), თბილისის უნ-ტის შრომები, Тр. Тбилисск. ун-та, 1957, 62, IX—XIV (груз.)

К 30-летию со дня смерти. См. также РЖХим, 1957, 68089. Д. Т.

3467. **А. Н. Бах — основоположник советской биохимии. Опарин А. И.,** Изв. АН СССР. Сер. биол., 1957, № 5, 635—639

К столетию со дня рождения. См. также РЖХим, 1957, 68091. Д. Т.

3468. **Академик Александр Ерминингельдович Арбузов. Кабачник М. И.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 4, 493—496

К 80-летию. См. также РЖХим, 1958, 11, 12. Д. Т.

3469. **Аптечное дело и фармацевтическое образование в Китайской Народной Республике. Благовидова Ю. А.,** Аптечн. дело, 1957, 6, № 5, 81—85

См. также: Новые минералы 4138, 4139, 4189, 4204. Классификация: минералогия 3599, 4217; газогенераторы 5840; смазочные материалы 5948. Номенклатура: минералы 4138; углеводороды 4496. Терминология: структурная кристаллография 3598; литогенез 4194. История: коксогазовое произ-во 5847; произ-во спиртных напитков 6195; хим. волокна 6563; бум. произ-во 6621. Институты: подземная газификация угля 5849, 5850; ката-

литич. крекинг 5901; бродильная пром-сть 6152; исследование зерна 6222. Конференция: рентг. спектроскопия 3667; катализ 3891; хемосорбция 4029; геология 4129, 4132; химия почв 4224; аналитич. химия 4258; жиры и масла 6035; пластич. массы 6342; стирка, хим. чистка и крашение одежды 6700; высокомол. соед. 6756, 6757; иммунохимия 1906Бх; антибиотики 1960Бх; биохимия нервной системы 2167Бх. Учебная литература: органич. химия 4497; содовое произ-во 5230. Документация: подземная газификация угля 5851.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

3470. Определение молекулярного веса органических веществ изопиестическим полумикрометодом. Тоффоли, Боккаччи (Determinazione del peso molecolare di sostanze organiche con semimicrometodo isopiestico. Toffoli F., Boccacci M.), Rend. Ist. super. sanità, 1956, **19**, № 10, 836—847 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Предложенный ранее для определения осмотич. давления водн. р-ров изопиестич. полумикрометод (РЖХим, 1957, 18682) использован для определения мол. весов. Для исследования применяются несколько капель 4—10%-ного р-ра изучаемого в-ва в изооктиловом спирте, циклогексаноле или *n*-цимоле. Для нелетучих в-в ошибка измерения не превышает 2%. Б. Каплан

3471. Квантовомеханическая задача многих тел со взаимодействием типа жестких шаров. Хуан, Ян (Quantum-mechanical many-body problem with hard-sphere interaction. Huang Kerson, Yang C. N.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 3, 767—775 (англ.)

См. РЖФиз, 1957, 27035.

3472. Пути развития химических исследований при сверхвысоких давлениях. Гоникберг М. Г., Вестн. АН СССР, 1957, № 2, 50—58

Характеристика основных направлений исследований. А. Лихтер

3473. Перенос массы между параллельно текущими потоками и решение для граничного слоя. Поттер (Mass transfer between co-current fluid streams and boundary layer solutions. Potter Owen E.), Chem. Engng Sci., 1957, **6**, № 4-5, 170—182 (англ.; рез. франц.)

Вывод ф-л для расчета переноса массы между параллельно текущими потоками на основе теории граничного слоя. А. Алмазов

3474. Режим нестационарной диффузии веществ в ограниченном пространстве. Моро, Сальвиньен (Régime non stationnaire de diffusion de deux réactifs en milieu limité. Moreau Jean-Jacques, Salvinien Jean), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 24, 2918—2920 (франц.)

3475. Некоторые физико-химические аспекты гидрометаллургии. Халперн (Some aspects of the physical chemistry of hydrometallurgy. Halpern J.), J. Metals, 1957, **9**, № 2, 280—289 (англ.)

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СУБАТОМНОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Редактор *Г. А. Соколик*

3476. Эксперименты с ориентированным Co^{56}. Поппема, Стенланд, Бён, Гортер (Experiments on oriented ^{56}Co nuclei. Poppema O. J., Steenland M. J., Beun J. A., Gorter C. J.), Communs Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden, № 298B, 1—18; Repr.-Physica, 1955, **21**, 233 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 28127.

3477. Об излучении As^{76}. Григорьев Е. П., Густова Л. В., Золотавин А. В., Крацик Б., Полещук Т. В., Чубинский О. В., Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 10, 37—39 (рез. англ.)

Исследуются β- и γ-излучения As^{76} с $T_{1/2}$ 26,75 часа. β-Спектр исследовался на β-спектрометре с двойной фокусировкой. γ-Излучение As^{76} измерено на магнитном спектрометре для измерения жесткого γ-излучения по электронам отдачи. Обнаружены 5 β-линий и 6 γ-линий с E 350 ± 30; 880 ± 100; 1760 ± 40; 2410 ± 30; 2960 ± 20 *кэв* и 1,21 + 0,02; 1,43 ± 0,03; 1,77 ± 0,04; 2,10 ± 0,03; 2,42 ± 0,04 *Мэв* соответственно. А. Алмазов

3478. О β-спектре Ta^{182}. Демёйнк, Вархаге, Ван-дер-Велде (Sur le spectre β du noyau ^{182}Ta. Demuynck Jean, Verhaeghe Julien, Van der Velde Bernard), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 25, 3050—3052 (франц.)

β-Активный Ta^{182} с $T_{1/2}$ 111 дней переходит на несколько возбужденных уровней W^{182}. В работе исследован β-спектр Ta^{182}. Измерение велось с помощью спектрометра с двойной фокусировкой. Показано, что спектр состоит из трех частей с E_{β_1}, E_{β_2}, E_{β_3}, равными 514±5 *экв*; 443±10 *экв*; 363±15 *экв*. А. А.

3479. Реакции на некоторых легких ядрах с участием дейтронов и тритонов. Копалейшвили Т., Тр. Тбилисск. ун-та, 1957, **62**, 83—102 (рез. груз.)

Рассматриваются р-ции срыва на легких ядрах (*dp*) и (*dn*). Предлагается способ расчета, учитывающий внутреннюю область ядра. Рассмотрены р-ции с участием дейтонов, а также р-ции (*dt*) на Be^9 и C^{13}. В рассуждениях ядра Be^9, C^{13}, O^{17}, N^{13} и F^{17} рассматриваются как остов ядра + слабо связанный с ним непарный нуклон. А. Алмазов

3480. Изучение реакций (γ, *n*) и (γ, *f*) для Th^{232} радиохимическим методом с энергией γ-квантов до 13 *Мэв*. Авдонин Н. П., Петржак К. А., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 40, 5—15

Исследованы фотореакции на Th^{232}. В качестве источника γ-излучения использовался бетатрон. Образцы Th облучались γ-квантами с 7 $\leqslant E \leqslant$ 13 *Мэв*. Число актов деления измерялось по активностям Mo^{99} и Ce^{143} с $T_{1/2}$ 67 и 33 часа соответственно. Измерено отношение интегральных сечений двух конкурирующих процессов: фотоделения и испускания фотонейтрона. Были выделены радиоактивные цепочки с массовыми числами: 143, 117, 113, 99, 97 и 91. А. Алмазов

3481. Исследование групп нейтронов из B^{10} (*d*, *n*) C^{11} при E_d 7,0 Мэв. Грауэ, Трумпи (An investigation of neutron groups from the reaction ^{10}B (*d*, *n*) ^{11}C at 7,0 Mev deuteron energy. Graue A., Trumpy B.), Philos. Mag., 1957, **2**, № 13, 138—140 (англ.)

Энергетический спектр и угловое распределение нейтронов из р-ции B^{10} (*d*, *n*) C^{11} было измерено при E до 8 *Мэв*. Исследование нейтронного спектра позволило найти возбужденные уровни C^{11} с E возбуждения 8,5; 9,0; 10,0; 10,5 и 10,85 *Мэв*. При вычислении кривой углового распределения нейтронов радиус B^{10} предполагался равным $R = 0{,}43 \cdot 10^{-12}$ *см*. Резюме автора

См. также: Радиоактивные изотопы 3730—3735.

АТОМ

Редактор *Н. М. Яшин*

3482. **Влияние электронных столкновений на ширину спектральных линий. Маргенау, Кайвел** (Effects of electron collisions on the width of spectral lines. Margenau Henry, Kivel Benneett), Phys. Rev., 1955, 98, № 6, 1822—1824 (англ.)

Движение квантовомеханической частицы (атома, электрона) в плазме рассматривается в представлении, при котором волновое число k диагонально, так что элементы статистической матрицы имеют вид $\rho_{k'k''} = p_{k'}\delta_{k'k''}$. Для p_k принимается распределение вероятностей идеального газа $p_{k'} = l^{-1}(2\pi m\varkappa T)^{1/2}\exp(-h^2k'^2/2m\varkappa T)$, где $\varkappa$ — постоянная Больцмана, а остальные обозначения имеют обычный смысл. Показано, что волновой пакет, описывающий движение можно рассматривать как частицу при $\hbar/(2m\varkappa T)^{1/2} = \bar{\lambda} \leqslant a$ (a — среднее расстояние между столкновениями; при расчете уширения линии α серии Лаймана авторы считают a боровским радиусом). Учитывая только возмущенное движение электрона в поле атома, авторы на основе результатов предыдущей работы (РЖХим, 1956, 45976) получают ф-лу для уширения спектральной линии, обусловленного «универсальным» эффектом. Оценена интенсивность спектральной линии.

А Алмазов

3483. **Модифицированный метод Слейтера вычисления энергий ионизации атомов. Сюй Гуан-сянь, Чжао Сюэ-чжуан** (Slater型原子軌函和電離能的近似計算法的改進. 徐光憲, 趙學莊), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, **22**, № 6, 441—446 (кит.; рез. англ.)

Предложен новый ряд величин эффективных главных квантовых чисел и постоянных экранирования в методе Слейтера для вычисления приближенных уровней в атоме. Вычислены величины энергий ионизации (от первого ионизационного потенциала по четвертый) атомов, для которых известны электронные конфигурации, и произведено сравнение с эксперим. данными. Предложенная модификация метода Слейтера приводит к хорошему согласию теоретич. и эксперим. величин.

Резюме автора

3484. **Величины диамагнитной восприимчивости неоноподобных ионов, вычисленные по методу Хартри-Фока. Кобаяси** (Hartree-Fock values of diamagnetic susceptibilities of neon-like ions. Kobayashi Shigehiro), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 6, 737 (англ.)

Методом Хартри-Фока вычислены величины молярной диамагнитной восприимчивости χ_{HF} для F^-, Al^{3+} и Si^{4+} и для полноты данных более точные вычисления сделаны для Ne, Na^+ и Mg^{2+}. Сравнение χ_{HF} с χ_{TED}, вычисленным ранее (РЖХим, 1957, 29512) по модели Томаса — Ферми — Дикара, показывает, что отклонения между χ_{HF} и χ_{TED} уменьшаются по мере увеличения степени ионизации.

Н. Яшин

3485. **О ступенчатом возбуждении атомов. Розгачев К. И., Фабрикант В. А.** Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 3, 528—529

Описаны эксперименты по ступенчатому возбуждению уровня Hg 7^3S_1 электронами. Возбуждение происходило с уровней $6^3P_{0,1,2}$ и 6^1P_1. Энергия электронов контролировалась по методу задерживающего поля. Спектр регистрировался фотографически и фотоэлектрически. Приводится зависимость фототока для линии 5461 А от энергии электронов, из которой ясно видно наличие ступенчатого возбуждения уровня 7^3S_1.

Ю. Донцов

3486. **Эмиссионный спектр актиния. Меггерс, Фред, Томкинс** (Emission spectra of actinium. Meggers William F., Fred Mark, Tomkins Frank S.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, **58**, № 6, 297—315 (англ.)

В области λ 2062,00—7886,82 А исследован спектр Ac. Возбуждение Ac производилось в разрядной трубке с полым катодом, в дуге и искровом разряде между медными или серебряными электродами. Спектр регистрировался на фотографич. пластине. В исследованной области спектра измерены длины волн $\sim$500 линий и оценены их относительные интенсивности в различных источниках света, а также определены некоторые другие характеристики этих линий. Точность определения длин волн обычно выше 0,01 А. Анализ спектра Ac основан на волновых числах линий, разностях частот, интенсивностях, на правиле отбора для J и на правилах интервалов и интенсивностей для мультиплетов. Из всего множества линий 8 линий приписаны спектру Ac III, среди которых на двух линиях обнаружена сверхтонкая структура. Найдено, что основное состояние Ac III есть $(7s)^2S_{1/2}$. Определены энергетич. уровни этого спектра. Спектр Ac II очень сложен (измерено >300 линий) и подобен соответствующему спектру La. Основное состояние Ac II — $(7s^2)^1S_0$. Уровни $7s^2a^1S_0$ и $7s8se^1S_0$ являются первыми двумя членами серии, которая может быть представлена ф-лой Ридберга, что приводит к потенциалу ионизации для иона Ac^+, равному $\sim$ 12,2 *эв*. Для спектра Ac II определены энергетич. уровни и электронные конфигурации. 140 линий принадлежат спектру нейтрального Ac. Основное состояние Ac I — $(6d7s^2)^2D_{3/2}$. Сравнение спектров Sc, Y, La и Ac показало, что спектр Ac очень напоминает спектр Y. Сила связи $5f$-электрона в оболочке Ac II значительно слабее силы связи $4f$-электрона в La II. В видимом спектре Ac обнаружено несколько полос, которые приписаны AcO.

Н. Яшин

См. также: Расчет многоэлектронных систем 3471

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редакторы *Д. А. Бочвар, А. А. Мальцев*

3487. **Электронные спектры поглощения гетероциклических систем. I. Сравнение теоретических методов. Пиридин и пиразин. Мак-Уини** (Electronic absorption spectra of heterocyclic systems. I. A. comparison of theoretical methods. Pyridine and pyrazine. McWeeny R.), Proc. Phys. Soc., 1957, **A70**, № 8, 593—604 (англ.)

Для выяснения степени зависимости результатов расчета электронных спектров поглощения гетероциклич. систем (при учете взаимодействия ограниченного числа конфигураций) от выбора одноэлектронных орбит, производится расчет основного и первых четырех возбужденных электронных состояний (α, p, β и β') молекул пиридина и пиразина с привлечением следующих одноэлектронных орбит: *a*) МО Хюккеля для исходного углеводорода, т. е. бензола; *b*) орбит Хюккеля для рассматриваемой гетероциклич. системы; *c*) МО для «стандартного возбужденного состояния» (Hall G. G., Proc. Roy. Soc. 1952, **A213**, 102) бензола; *d*) тех же орбит для рассматриваемой гетероциклич. системы; *e*) самосогласованных МО для основного состояния молекулы бензола; *f*) самосогласованных орбит для основного состояния гетероциклич. системы; *g*) линейных комбинаций орбит *f*, дающих ту же многоэлектронную волновую функцию основного состояния, но измененные волновые функции возбужденных состояний. Для каждого набора одноэлектронных

орбит вычислены указанные выше уровни энергии в молекулах пиридина и пиразина. Расчеты произведены в двух приближениях: в одноконфигурационном и в учитывающем взаимодействие основной и первых четырех возбужденных электронных конфигураций. Результаты табулированы. Наибольший интерес представляет сопоставление результатов, полученных с помощью орбит *a* и *f*, которые (в смысле точности и трудоемкости расчетов) обычно наиболее резко различаются. Оказывается, что орбиты *a*, при учете взаимодействия указанных выше конфигураций, приводят в случае молекулы пиридина к теоретич. смещениям электронных полос поглощения (по сравнению с бензолом), которые весьма близки к значениям, вычисленным с орбитами *f*. В случае же молекулы пиразина (в особенности, для полос α и β этой молекулы) результаты, полученные с помощью орбит *a* и *f*, согласуются значительно хуже. Причина этого заключается в более высокой симметрии молекулы пиразина (по сравнению с молекулой пиридина), которая препятствует улучшению вычисляемых с помощью «бензольных» орбит Хюккеля уровней энергии путем взаимодействия конфигураций: вследствие симметрии, ряд элементов матрицы взаимодействия конфигураций обращается в нуль. В пиридине, напротив, взаимодействие конфигураций не ограничено какими-либо требованиями симметрии; в случае основного электронного состояния этой молекулы оно позволяет ликвидировать ~70% первоначального отклонения энергии, вычисленной с орбитами типа *a*, от соответствующего значения, вычисленного с орбитами *f*. Выводы автора. 1) Орбиты исходного углеводорода образуют удовлетворительный базис для расчета уровней энергии гетероциклич. системы только в том случае, когда учет взаимодействия конфигураций позволяет эффективным образом учесть перераспределение электрич. заряда в молекуле. В противном случае следует с самого начала пользоваться МО, учитывающими наличие гетероатомов. 2) Самосогласованные МО, найденные для основного состояния гетеросистемы, дают (при учете взаимодействия конфигураций) очень хорошие значения энергии возбуждения первых электронных переходов. 3) Использование более простых МО, напр. орбит Хюккеля для основного состояния гетеросистемы (вместо самосогласованных орбит), дает при учете взаимодействия конфигураций, весьма точные результаты. 4) В расчетах невозбужденных и первых возбужденных уровней энергии гетеросистем, МО «стандартного возбужденного состояния» *d* приводят к неудовлетворительным результатам. Т. Ребане

3488. **Порядки связей в молекулах некоторых сопряженных углеводородов. Холл** (The bond orders of some conjugated hydrocarbon molecules. Hall G. G.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 5, 573—581 (англ.)

С помощью электронной счетной машины произведен расчет МО, порядков и длин связей для 23 полициклич. альтернантных углеводородов. Программа расчета составлялась на основе теории, изложенной в работе автора (РЖХим, 1956, 12104). Для перехода от порядков связей к длинам связей используется соотношение Диса (РЖХим, 1956, 3134). Расчеты произведены для 8 молекул, содержащих 5 бензольных колец, для 11 молекул, содержащих 6 бензольных колец, для 2-х молекул с 7 и для 2-х молекул с 8 бензольными кольцами. Приводятся вычисленные значения следующих величин: порядков и длин связей; энергий двух первых МО; энергий возбуждения низшего триплетного состояния вертикальных энергий делокализации — для каждой из 23 молекул, рассмотренных в работе. Вычисленные порядки связей находятся в очень хорошем согласии с порядками связей, вычисленными по методу Шальве (РЖХим, 1957, 29535), основанному на рассмотрении чисто геометрич. свойств молекул. Для сравнения порядки связей в некоторых молекулах вычислены также по методу самосогласованных МО. Оказывается, что метод самосогласованных МО, как правило, приводит к некоторому увеличению наибольших и к уменьшению наименьших порядков π-связей. Т. Ребане

3489. **Сравнение методов расчета порядков связей и электронных плотностей. Берр** (Comparison of methods for computing bond orders and electron densities. Burr John G., Jr), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 3, 431—434 (англ.)

Произведен расчет состояний π-электронов в *о*-(I), *м*-, и *n*-толуидине с помощью следующих методов: 1) полуэмпирич. метода МОЛКАО, с пренебрежением интегралами неортогональности; 2) полуэмпирич. метода МОЛКАО с самосогласованным полем и пренебрежением интегралами неортогональности и только одним циклом процесса последовательных приближений; 3) полуэмпирич. метода МОЛКАО, с учетом интегралов неортогональности. Используемые значения параметров: $\alpha_N = \alpha_C - 0{,}80\beta_0$; $\alpha_H = \alpha_C + 0{,}20\beta_0$; $\alpha_{C_s} = \alpha_C + 0{,}10\beta_0$; $\beta_{12} = 2{,}0\beta_0$; $\beta_{23} = 0{,}70\beta_0$; $\beta_{CN} = \beta_0$. Сопоставление вычисленных π-зарядов и порядков π-связей не обнаруживает существенных различий в распределениях π-электронов, найденных тремя методами, указанными выше. Исследуется также зависимость полной энергии π-электронов, энергии высшей занятой МО, распределения заряда и электрич. дипольного момента молекулы I от кулоновского параметра атома N. Значение $\alpha_N = \alpha_C - 0{,}80\beta_0$, указанное выше, соответствует совпадению теоретич. и эксперим. значений π-электронного дипольного момента молекулы I. В первом приближении теории возмущений исследуется также возмущающее влияние атома N на кулоновские интегралы атомов C в I. Т. Ребане

3490. **Исследование основного электронного состояния молекулы аммиака. Каплан** (Study of the electronic ground state of the ammonia molecule. Kaplan Harvey), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 6, 1704—1713 (англ.)

По методу самосогласованных молекулярных орбит (СМО) произведен расчет основного электронного состояния молекулы NH_3: 1) для наблюдаемой равновесной конфигурации ядер и 2) для плоской симметричной конфигурации, в которой расстояния N—H равны их равновесным значениям в молекуле аммиака. В обоих случаях МО строятся в приближении ЛКАО из стандартных 1*s*-орбит атомов H и из самосогласованных 1*s*-, 2*s*- и 2*p*-орбит атома N, найденных Хартри и Хартри (Hartree D. R., Hartree W., Proc. Roy. Soc. (London), 1948, **A193**, 299). Необходимые интегралы вычислены теоретически, на основе методов Барнетта и Коулсона (Barnett M. P., Coulson C. A., Trans. Roy. Soc. (London), 1951, **A243**, 221), Лундквиста и Лёвдина (Lundqvist S. O., Löwdin P. O., Arkiv fys., 1951, **3**, 147), с представлением надлежащих линейных комбинаций 1*s*-орбит атомов H, обладающих симметрией C_{3v}, в виде бесконечных рядов, где отдельные члены — функции с центрами в ядре атома N. Для расчета мол. интегралов и решения вековых ур-ний использована электронная счетная машина. В одноконфигурационном приближении (т. е. с электронной волновой функцией основного состояния $^1A_1$ в виде одного определителя) найдены самосогласованные МО и вычислены значения полной энергии молекулы (в ат. ед.): в случае 1): —56,266; в случае 2): —56,120. Учитывая взаимодействие основной электронной конфигурации с возбужденными конфигурациями, построенными из найденных СМО (ради удобства, последние представ-

лены в виде эквивалентных орбит в смысле Леннард—Джонса), удается понизить вычисленное значение энергии в случае 1) до — 56,280 ат. ед. и в случае 2) до — 56,133 ат. ед. Вычисленная энергия связи молекулы в случае 1) равна 10,3 *эв*, т. е. 82% от эксперим. значения. Вычисленная полная энергия молекулы в том же случае 99,4% от соответствующего эксперим. значения. Вычисленная высота потенциального барьера, затрудняющего прохождение атома N через плоскость атомов H, составляет 3,97 *эв* и очень плохо согласуется с экспериментами (0,25 *эв*). Причину автор видит в вероятном накоплении ошибок расчета, а также в том, что при прохождении ядра N через плоскость протонов изменяется значение расстояния N—H (по сравнению с его значением в пирамидальной молекуле). Вычисленное значение дипольного момента молекулы ($1,82 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед.) на 25% превосходит экспериментальное ($1,46 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед.). Вычисленные в случае 1) значения двух первых потенциалов ионизации: 14,0 и 19,3 *эв* (эксперимент: $11,0 \pm 0,2$ и $17,0 \pm 0,5$ *эв*). Данные расчета энергии возбужденных электронных состояний не приводятся, так как при рассмотрении последних нельзя пренебречь 3*S*-орбитой атома N. Обсуждается также характер распределения электронов в основном состоянии молекулы NH_3. Приводятся численные значения многих мол. интегралов, вычисленных автором. Т. Ребане

3491. **Теоретическое исследование конденсированных ароматических соединений. II. Терилен, кватерилен и терантен. Паунц, Вильхейм** (Theoretical examination of condensed aromatic compounds, II. Terylene, quaterylene and teranthene. Pauncz R., Wilheim I.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 11, № 1-2, 63—71 (англ.; рез. русск., нем.)

Простым методом МОЛКАО вычислены длины связей, индексы свободной валентности и волновые числа первых разрешенных электронных переходов для первых членов в рядах полириленов и полиантенов (терилен, кватерилен, терантен). Для сравнения приведены результаты, ранее (часть I, РЖХим, 1956, 53607) полученные для *бис*-антена. Найдено, что 1) связи между отдельными нафталиновыми (соответственно, антраценовыми) структурными единицами имеют длину, большую, чем все остальные связи в молекуле, и колеблются в пределах, 1,440—1,445 А в полириленовом и в пределах 1,440—1,430 А в полиантеновом ряду; 2) наиболее высокие значения индекса свободной валентности в одном и том же ряду имеют атомы С, занимающие аналогичные положения; 3) смещение волновых чисел первых разрешенных электронных переходов в сторону меньших значений при увеличении номера соединения в ряду происходит быстрее, чем в ряду полиаценов и качественно согласуется с закономерностью наблюденной Кларом (Klar. E., Chem. Ber., 1948, 81, 52). Д. Б.

3492. **Электронные состояния *п*-бензохинона. I. Расчет уровней энергии по полуэмпирическому методу молекулярных орбит без учета взаимодействия конфигураций. Анно, Мацубара, Садо** (Electronic states of para-benzoquinone. I. Calculation of the energy levels by a semi-empirical molecular orbital method neglecting configuration interaction. Anno Tosinobu, Matubara Ikuo, Sadô Akira), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 2, 168—177 (англ.)

Производится расчет электронных состояний *п*-бензохинона с помощью полуэмпирич. метода Паризера и Парра с учетом явно не только всех *π*-электронов молекулы, но также и не связывающих *n*-электронов атомов О. Теоретич. значения энергии различных электронных состояний вычисляются с помощью одноконфигурационных волновых функций, составленных из МО, найденных авторами ранее в простом приближении МОЛКАО (РЖХим, 1956, 28188). Подробно описываются способы, использованные для определения различных интегралов. Для определения интегралов остова используются значения потенциалов ионизации 2*pπ*-электронов из атомов С и О и 2*pn*-электронов из атома О, вычисленные ранее (РЖХим, 1954, 28433). Интегралы кулоновского отталкивания электронов на небольших расстояниях определены по методу, близкому к методу Паризера и Парра, а при больших расстояниях — вычислены теоретически со слейтеровскими атомными орбитами (полагая $Z_c = 3,25$ и $Z_0 = 4,55$). Интегралы взаимодействия орбит валентных электронов с нейтр. атомами учтены только в случае ближайших соседей и сведены к табулированным интегралам (Kopineck H. J., Z. Naturforsch., 1950, 5a, 420). По такому методу вычислены энергии всего 35 однократно возбужденных электронных конфигураций и 2 двукратно возбужденных конфигураций, энергии возбуждения которых не превосходят 10 *эв*. На основе анализа имеющихся эксперим. данных дается следующая интерпретация электронного спектра поглощения *п*-бензохинона (Указаны: порядковый номер полосы поглощения; симметрия верхнего электронного состояния; наблюдаемое значение энергии возбуждения и теоретич. значение энергии возбуждения (в *эв*.)): 1), ${}^1A_u$, ${}^1B_{2g}$, 2,68; 3,285; 2), ${}^1B_{1g}$, 4,25; 5,360; 3), ${}^1B_{1u}$ 5,13; 6,003. Для более полной проверки теории авторы считают желательным дополнить расчет учетом взаимодействия конфигураций. Т. Ребане

3493. **Изучение молекул стирола, пирена и перилена методом молекулярных орбит. Основные конфигурации. Фернандес-Алонсо, Мира, Альканьис** (Estudio de las moleculas de estireno, pireno y perileno por el metodo de los orbitales moleculares. Configuraciones fundamentales. Fernández Alonso J. I., Mira J., Alcañiz Luisa), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1957, B53, № 2, 101—108 (исп.; рез. англ.)

Методом МО рассчитаны мол. диаграммы стирола (I), пирена (II) и перилена (III). При расчете принималось во внимание перекрывание атомных орбит несоседних атомов углерода, если расстояние между ними было <3,5А, и предполагалось, что обменные интегралы пропорциональны кулоновским. Эффективный заряд атомов углерода принимался равным 3,18. Молекулы I, II и III считались плоскими, хотя у III экспериментально найден дипольный момент 0,45 *D*. Наибольшие заряды атомов и индексы свободной валентности у I — в положении 8, у II — в положении 1,36 и у III — в положении 3, 4, 9, 10. Примерно таковы же мол. диаграммы для I, II, рассчитанные другими методами. В более ранней работе было найдено, что для III наиболее активные положения 1, 6, 8, 11. Рассчитанный дипольный момент I равен 0,43 *D*, эксперим. значение 0,12 *D*. Сравнение вычисленных энергий перехода с эксперим. спектрами I, II и III дают для неизвестного параметра, входящего в секулярное ур-ние, значения, отличающиеся на ~ 25%. Вычисленные и эксперим. силы осцилляторов отличаются в 2—3 раза. Е. Никитин

3494. **Соотношение между распределением заряда в молекуле стирола и его реакционной способностью по отношению к бензонитрилоксиду. Ло-Веккьо, Монфорте** (Relazione fra distribuzione di carica degli stiroli e loro reagibilità con benzonitrilossido. Lo Vecchio Giacomo, Monforte Pietro), Ann. chimica, 1956, 46, № 1—3, 76—83 (итал.)

В продолжение работ (РЖХим, 1954, 21612) о реакционной способности в-в с этиленовыми связями в р-ции присоединения к бензонитрилоксиду теоретически исследуется реакционная способность стирола и

его замещенных в этой р-ции. В приближении МО вычислены мол. диаграммы *о*-оксистирола (I), *м*-нитростирола (II), стирола (III), *п*-нитростирола (IV), *о*-нитростирола (V), ω-*м*-динитростирола (VI), ω-нитростирола (VII), ω-*п*-нитростирола (VIII) и ω-*о*-нитростирола (IX). π-Электронный дипольный момент этиленовой связи уменьшается в ряду I—V в соответствии с экспериментально наблюдаемым уменьшением реакционной способности в-в I—V в названной выше р-ции. Из мол. диаграмм ω-нитростиролов следует, что в подобной р-ции присоединения реакционная способность ω-нитростиролов уменьшается в ряду VI—IX.

Е. Никитин

3495. Энергия пара-локализации в металлической модели молекулы и полярографические потенциалы некоторых многоядерных углеводородов. Фернандес-Алонсо, Доминго (Para-localization energy (free — electron molecular — orbital method) and polarographic half-wave potentials of some polynuclear hydrocarbons. Fernandez-Alonso J. I., Domingo Rosario), Nature, 1957, **179**, № 4564, 829 (англ.)

Сообщается о проведенных на основе сетчатой модели свободного электрона (РЖХим, 1956, 21666) расчетах энергии пара-локализации для многоядерных ароматич. углеводородов, рассмотренных в ранее опубликованных работах (РЖХим, 1957, 33507). Зависимость вычисленной энергии пара-локализации от полярографич. потенциала может быть аппроксимирована линейным законом. Обсуждаются расхождения с результатами работ (РЖХим, 1956, 21681). Е. Никитин

3496. Электрическая поляризуемость атомов и молекул. Попл, Скофилд (Electric polarizability of atoms and molecules. Pople J. A., Schofield P.), Philos. Mag., 1957, **2**, № 17, 591—598 (англ.)

Предполагается обобщение вариационного метода (Kirkwood J. G., Z. Phys, 1932, **33**, 57) для расчета поляризуемости α атома или молекулы внешним потенциалом $V(\mathbf{r})$. Возмущенная волновая функция ищется в виде $\Psi = \Psi_0 (1 + \Sigma_{i=1}^{N} u(\mathbf{r}_i))$ (Ψ_0 — антисимметричная невозмущенная многоэлектронная волновая функция; суммирование производится по всем N электронам). Минимизация энергии системы по отношению к виду функции $u(\mathbf{r})$ приводит к ур-нию $\operatorname{div}(\rho_1 \operatorname{grad} u) = 2\sigma$, формально совпадающему с ур-нием, определяющим потенциал, создаваемый переменным распределением заряда в пространстве с переменной диэлектрич. проницаемостью, σ — функция $\rho_1(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) + \int V(\mathbf{r}') \rho_2(\mathbf{r},\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$, а ρ_1 и ρ_2 суть пространственные плотности электронного заряда 1-го и 2-го порядка $\rho_1(\mathbf{r}) = N \int \Psi_0'^2 d\tau_2 d\tau_3 \ldots d\tau_N ds_1$; $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1) \int \Psi_0'^2 d\tau_3 d\tau_4 \ldots d\tau_N ds_1 ds_2$. В случае когда сферически симметричный атом возмущается постоянным электрич. полем напряженности E, функции σ и u принимают соответственно вид $\sigma = Es(r)\cos\theta$ и $u = Eg(r)\cos\theta$. В этом случае новая искомая функция $g(r)$ подчиняется ур-нию $(d/dr)(r^2 \rho_1 dg/dr) - 2\rho_1 g = 2r^2 s$ и $\alpha = -(8\pi/3)\int_0^\infty sgr^2 dr$. В случае H $g = -(r + 0{,}5r^2)$; $\alpha = 4{,}5$ ат. ед. Для Ar, если ρ_1 и ρ_2 определять с помощью волновых функций Хартри (Hartree D. R., Hartree W., Proc. Roy. Soc. 1938, A166, 450), $\alpha = 2{,}03 \cdot 10^{-24}$ *см*^{3} (эксперимент: $1{,}69 \cdot 10^{-24}$ *см*^{3}); обычный метод Кирквуда, соответствующий $g(r) = -0{,}61r$, дает $\alpha = 0{,}98 \cdot 10^{-24}$ *см*^{3}. Если в методе Кирквуда использовать двухпараметрич. вариационную функцию $g(r) = \lambda r + \mu r^2$ (оптимальные значения: $\lambda = -0{,}02$; $\mu = -0{,}49$), то $\alpha = 1{,}95 \cdot 10^{-24}$ *см*^{3}. Показано, что знание функции $g(r)$ позволяет произвести вариационный расчет константы диполь-дипольного взаимодействия атомов (c). Для взаимодействия двух атомов H получено $c = 6{,}36$ ат. ед. (По Кирквуду $c = 6{,}00$ ат. ед.). Вычисленная $c = 109 \cdot 10^{-60}$ *эрг/см*^{6} для взаимодействия двух атомов Ar, вероятно, превосходит истинное значение, так как атомная поляризуемость Ar, найденная с помощью соответствующей $g(r)$, превосходит наблюдаемое значение.

Т. Ребане

3497. Энергии активированных комплексов. Сноу, Эйринг (Activated complex energies. Snow Richard, Eyring Henry), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 1, 1—6 (англ.)

Рассматривается распространение ф-лы Лондона для 4-электронной проблемы на 6 электронов. С применением метода валентных схем получается ур-ние 5-го порядка, общее решение которого невозможно; исследуются только различные частные случаи. Используя тот факт, что линейные комбинации 2^n функции Слейтера дают все функции полного спина системы, авторы находят среднюю энергию различных мультиплетов. Вычисляется энергия связи симметричной системы H_3 с помощью функции Гайтлера — Лондона с независимым варьированием констант экранирования для средней и крайних орбит. Интегралы электронного взаимодействия брались в приближении Малликена. Вычисленная энергия связи 52,2 *ккал/моль* при $R = 1{,}80$ меньше вычисленной ранее (Hirschfelder J. O., J. Chem. Phys., 1936, **1**, 121), но авторы полагают, что при точном вычислении интегралов электронного взаимодействия результат может быть значительно улучшен. Путем учета приближения к «*p*-характеру» у АО крайних атомов авторы надеются получить значение энергии активации р-ции $H_2 + H \rightarrow H + H_2$, не слишком далекое от экспериментального ($\sim$7 *ккал/моль*). Е. Никитин

3498. Энергия диссоциации углеводородов. Гейтлер (L'énergie de dissociation des hydrocarbures. Heitler W.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 4, 265—268 (франц.)

Доклад о методе расчета энергий диссоциации углеводородов, описанном ранее (РЖХим, 1955, 39506).

3499. Масс-спектрометрия свободных радикалов. Лоссинг (Mass spectrometry of free radicals. Lossing F. P.), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1957, **67**, № 9, 499—516. Discuss., 516—517 (англ.)

3500. Масс-спектрометрия газов в электрическом разряде. Шифф (Mass spectrometry of gases subjected to electrical discharge. Schiff H. I.), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1957, **67**, № 9, 518—528. Discuss., 528—529 (англ.)

3501. Определение свойств переноса для электронного возбуждения атомов и молекул. Хершфелдер, Элайасон (The estimation of the transport properties for electronically excited atoms and molecules. Hirschfelder Joseph O., Eliason Morton A.), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1957, **67**, № 9, 451—461 (англ.)

3502. Состав равновесного пучка, образующегося при прохождении однозарядных положительных ионов кислорода через газовые мишени. Фогель Я. М., Крупник Л. И., Коваль А. Г., Слабоспицкий Р. П., Ж. техн. физики, 1957, 27, № 5, 988—996

Исследовано относительное содержание нейтральных положительных и отрицательных частиц (f^0, f^+ и f^- соответственно) в равновесном пучке, образовавшихся при прохождении O_2^+ с энергией $E = 12{,}3$—$46{,}2$ *кэв* через проточную газовую мишень, заполненную Ne, Ar, H_2, N_2 и O_2. Для O_2 и N_2 f^0 сравнительно велики ($\sim$ 0,9—0,7) и монотонно, почти линейно, уменьшаются с ростом энергии; для Ne и Ar f^0 заключено в интервале 0,5—0,7 и имеет соответственно максимум и минимум, для H_2 — слабо колеблется вблизи 0,8. Для N_2 и O_2 f^+ почти линейно растет ($\sim$0,1—0,25), для Ne — падает ($\sim$0,5—0,3), для H_2 и Ar — слабо изменяется

вблизи 0,1 с увеличением E. Изменение f^- с ростом E наиболее ярко выражено у Ar (максимум $\sim 0{,}3$ при 30 *кэв* и $f^- \approx 0{,}2$ на границах исследованного интервала); у остальных мишеней f^- изменяется слабо. Таким образом, проточная газовая мишень, заполненная Ar, весьма эффективна с точки зрения получения интенсивных пучков O_2^-. Аппаратура описана ранее (РЖХим, 1957, 68155). В. Анзигитов

3503. **Масс-спектральное изучение триметилбора. Толлин, Шеффер, Свек** (Mass spectral studies of trimethyl boron. Tollin B. C., Schaeffer Riley, Svec H. J.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 4, № 5-6, 273—278 (англ.)

С целью изучения возможности обмена алкильными группами производных бора изучался переход меченых групп $^{13}CH_3$ в гипотетич. р-ции $B^{13}C_3H_9 + B^{12}C_3H_9 \rightleftarrows [B_2{}^{13}C_3{}^{12}C_3H_{18}] \rightleftarrows B^{13}C_2{}^{12}CH_9 + B^{13}C^{12}C_2H_9$. Предполагалось, что промежуточный продукт р-ции структурно подобен хорошо известному соединению $Al_2(CH_3)_6$. Контакт обычного (I) и меченого (II) триметилбора производился в различных условиях как в жидком, так и в газоообразном состояниях в течение продолжительного времени. На 60° масс-спектрометре при энергии ионизирующих электронов 70 *эв* регистрировался масс-спектр I, а также масс-спектр смеси I и II после продолжительного контакта. Сравнение токов ионов $B^{13}C_3H_9{}^+$ и $B^{13}C_2CH_9{}^+$ позволило вычислить эффективную атомную долю ^{13}C. Оказалось, что полученная величина равна атомной доле ^{13}C в II (66%) и значительно отличается от атомной доли, рассчитанной в предположении полного осуществления обмена. Таким образом, показано, что обмен молекул $B(CH_3)_3$ метильными группами не происходит. Е. Франкевич

3504. ***K*-края поглощения в рентгеновских спектрах ионов Cr, Mn, Fe, Co и Ni в комплексных соединениях. Коттон, Хансон** (*K* x-ray absorption edges of Cr, Mn, Fe, Co, Ni ions in complexes. Cotton F. A. Hanson H. P.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1758—1759 (англ.)

Исследована тонкая структура *K*-краев поглощения в рентгеновских спектрах $[Ni(NH_3)_6]Br_2$ (I), $[Ni(En)_3](NO_3)_2$ (II), $[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2]\cdot(NO_3)_2$ (III), $[Co(En)_3]Cl_3$ (IV), $Ni(C_7H_5O)_2(H_2O)_2$ (V) ($C_7H_5O{=}C_6H_5{-}CO{-}$), $Na_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (VI), $Cr(CO)_6$ (VII), $(NH_4)_3[Co(NO_2)_6]$ (VIII), $K_3[Fe(CN)_6]$ (IX) и $Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$ (X). В октаэдрич. ионах I и II наблюдается расщепление главного пика, но отсутствие такого расщепления у гексааквоиона указывает, что расщепление обусловлено не только симметрией. У III наблюдается такая же тонкая структура, как у I, несмотря на понижение симметрии. Авторы объясняют это тем, что переход $1s{-}4p$ может происходить и без изменения конфигурации d-электронов и с изменением от ^3F до ^3P. V, который ранее считался тетраэдрич. комплексом, обладает слабым поглощением в области малых энергий, так что это соединение не тетраэдрическое, а, вероятно, октаэдрическое и группы H_2O являются аддендами. Наблюдаемые пики VIII объясняются переходом $1s$-электрона на МО, образованную из $3d_{T2g}$-орбиты Co и разрыхляющей $\pi B_2''$-орбиты NO_2^-, переходом $1s{-}4p$ и $1s{-}np$ (n-5,6...). Аналогично объясняется первый пик VI. Высокий пик у VII, IX и X авторы относятся к переходу с $1s$ на разрыхляющую орбиту ($\Psi_{\text{адденд}} - \psi\, 4p$), а слабое поглощение при малых энергиях — к переходу на $\Psi_{\text{адденд}}\, \pi p_z + \psi\, 3d\, T_{2g}$. М. Дяткина

3505. **Исследование спектров высокочастотного газового разряда при атмосферном давлении. Россихин В. С., Цикора И. Л.**, Науч. зап. Днепропетр. ун-та, 1956, 45, 9—13

Исследованы спектры ВЧ-разряда в воздухе, CO_2 и C_2H_2 при атмосферном давлении, возбуждаемые генератором затухающих колебаний (типа трансформатора Тесла) или ламповым генератором. В спектре разряда от лампового генератора наряду с полосами и линиями нейтр. молекул и атомов присутствуют также полосы и линии ионов, в то время как спектр разряда от генератора затухающих колебаний содержит полосы нейтр. молекул, т. е. первый вид разряда имеет более «искровой» характер. Обсуждаются элементарные процессы, протекающие в ВЧ-разрядах при атмосферном давлении, и отмечается отсутствие в спектре разряда через C_2H_2 полос CH. А. Мальцев

3506. **О полосах, отнесенных к молекуле ZrF. Карролл, Дейли** (Bands assigned to ZrF. Carroll P. K., Daly P. J.), Proc. Phys. Soc., 1957, A70, № 7, 549—550 (англ.)

В голубой области спектра медной дуги, в анод которой вносился ZrF_4, Афаф (Afaf M., Proc. Phys. Soc., 1950, A63, 544, 1156) наблюдал ряд полос, которые были отнесены им к молекуле ZrF. Однако попытки воспроизвести эти полосы, используя различные источники спектров, не дали результата. Показано, что эти полосы являются известными полосами CuF. В. Юнгман

3507. **Исследования эмиссии некоторых газов при повышенном давлении. Венигер** (Recherches sur l'émission de quelques gaz sous pression élevée. Weniger S.), Ann. phys., 1957, 2, № 5—6, 369—418 (франц.)

3508. **Электронные спектры многоатомных свободных радикалов. Рамзи** (Electronic spectra of polyatomic free radicals. Ramsay D. A.), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1957, 67, № 9, 485—498. Discuss., 498 (англ.)

3509. **Спектры отражения безводных хлоридов и бромидов Ni (2+) и их двойных солей с одновалентными катионами. Асмуссен, Бострул** (The reflection spectra of anhydrous nickel (II) chlorides and bromides and their double salts with monovalent cations. Asmussen R. W., Bostrup Ole), Acta chem. scand., 1957, 11, № 4, 745—746 (англ.)

Получены спектры отражения α- и β-$NiCl_2$ $RbNiCl_3$, $CsNiCl_3$, $C_5H_5NHNiCl_3$, α- и β-NiBr2, $RbNiBr_3$, $CsNiBr_3$ и $C_5H_5NHNiBr_3$. Возбужденные уровни, соответствующие максимумам поглощения, согласуются с теорией поля аддендов для систем d^8 в поле симметрии O_h. Вычислены параметры поля аддендов $\Delta = 10Dq$ и величина 15 B, связанная со слейтеровскими интегралами F_k. Параметр Δ лежит в пределах 6800—7600 $см^{-1}$; он убывает с ростом радиуса аниона и катиона (в двойных солях), что указывает на возможный частично ковалентный характер связи — смешение $3d$-орбит с орбитами аддендов. Это подтверждается также пониженными значениями 15 B по сравнению с Ni^{2+}. Спектры α- и β-модификаций $NiCl_2$ и $NiBr_2$ идентичны, так что наличие беспорядка в структуре, не сказывающегося на непосредственном окружении Ni^{2+}, не влияет на d^n-уровни. Наиболее прочные связи имеются в галогенидах Ni без одновалентных катионов, так как в этих случаях Δ велико, а 15 B понижено сильнее всего. М. Дяткина

3510. **Колебательная энергия переноса из дезактивирующих соударений простых молекул и стабилизация флуоресценции сложных молекул. Стивенс, Будар** (Vibrational energy transfer from collisional deactivation of simple molecules and fluorescence stabilization of complex molecules. Stevens B., Boudart M.), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1957, 67, № 9, 570—596. Discuss., 596—599 (англ.)

3511. **О связи между химическим строением карбо- и гетероциклических соединений и их сцинтилляционной активностью. Адрова Н. А., Котон М. М., Панов Ю. Н., Флоринский Ф. С.,** Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 2, 311—313

Исследовалась сцинтилляционная активность (СА) производных антрацена, полифенилов, арильных производных диенов и ряда гетероциклич. соединений (всего 60 соединений) при введении их в полистирольную пластмассу. Исследуемые соединения вводились в мономер стирола в кол-вах, отвечающих их максимальным эффективностям (1—2% по весу), и полимеризовались в присутствии 0,2% перекиси бензоила при постепенном повышении т-ры от 80 до 120° в течение 4—5 суток. Наибольшей СА в пластмассе обладают: 1,4-ди-(2-(5-фенилоксазолил)-бензол), кватерфенил, 9,10-диарилантрацены, 2,5-дифенилоксазол, 2-(α-нафтил)-5-фенилоксазол, *n*-терфенил и 1,1,4,4-тетраарилбутадиены, т. е. углеводороды, содержащие 4—5 циклов и сопряженные двойные связи. В. Ермолаев

3512. **Наблюдение относительных поляризаций электронных переходов. Вильямс** (Observation of the relative polarizations of electronic transitions. Williams Richard), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 5, 1186—1188 (англ.)

Исследовалась поляризация флуоресценции некоторых ароматич. систем. В-во, растворенное в вязком р-рителе (пропиленгликоль, при т-ре —78°), освещалось поляризованным светом, длина волны которого соответствует энергии переходов на возбужденные уровни, расположенные выше низшего синглетного возбужденного уровня, участвующего во флуоресценции. Учитывая, что за время жизни возбужденного состояния ориентация молекулы в вязкой среде практически не меняется, изучение поляризации флуоресценции позволяет установить относительные поляризации низшего синглетного и следующих возбужденных уровней. Метод применен для исследования антрацена (I), 9-метилантрацена, 9-цианоантрацена, акридина, пирена (II), перилена (III) и дифенилгексатриена (IV). Установлено, что направления поляризации переходов на нижний возбужденный синглетный и следующий возбужденный уровень в I и его производных и III взаимно перпендикулярны. Напротив, в II направления поляризации рассматриваемых переходов совпадают, а в IV образуют угол 50°. В. Алексанян

3513. **Изучение 3,4; 9,10-дибензпирена: спектры флуоресценции и хроматографическое отделение от 3,4-бензпирена. Мюэль, Хьюберт-Хейбарт, Бyу-Хой** (Étude du dibenzo-3:4; 9:10 pyrène: spectre de fluorescence et separation chromatographique du benzo-3:4 pyrène. Muel Bernard, Hubert-Habart Michel, Buu-Hoi Ng. Ph.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 6, 483—484 (франц.)

Фотоэлектрически изучались спектры флуоресценции (СФ) 3,4; 9,10-дибензпирена (I), канцерогенная активность которого была недавно показана. Максимумы основных полос СФ I в циклогексане расположены у 431,7; 446,7; 459,0; 475,7; 490,6 и 525,0 *мμ*. Описаны условия выделения I. В. Ермолаев

3514. **Спектры флуоресценции, спектры возбуждения и спектры поглощения некоторых внутрикомплексных соединений металлов. Уайт, Гофман, Маги** (Fluorescence emission spectra, fluorescence excitation spectra, and absorption spectra of some metal chelates. White Charles E., Hoffman Donald E., Magee John S., Jr), Spectrochim. acta, 1957, **9**, № 2, 105—112 (англ.)

Фотоэлектрически измерены спектры поглощения, флуоресценции и возбуждения р-ров следующих комплексов металлов: алюминий-3,5,7,2′,4′-пентаоксифлавон, алюминий 2,2′-окси-1,1′-азонафталин-3-сульфоновая к-та (натриевая соль), алюминий-2,4,2′-триоксиазобензол-5′-сульфоновая к-та, бериллий-3,5,7,2′,4′-пентаоксифлавон, бериллий-1-4-диоксиан-трахинон, бериллий-1-амино-4-оксиантрахинон, торий-1-амино-4-оксиантрахинон, цирконий флавонол, борбензоин и литий-8-хинолинол. Спектор флуоресценции перекрывается со спектром поглощения (длинноволновая полоса). Максимум спектра возбуждения приближенно совпадает с максимумом длинноволновой полосы поглощения. Резюме авторов

3515. **Об ультрафиолетовых спектрах поглощения. Исидзака** (U. V. とは. 石坂哲夫), 薬局の領域, Яккёку-но рёики, 1957, 6, № 3, 29—30 (японск.)

3516. **О комплексных соединениях. XXII. Поглощение света галогенопентамминокомплексами Co(3+) в красной и ближней инфракрасной областях. Линхард, Вейгель** (Über Komplexverbindungen XXII. Lichtabsorption von Halogeno-pentammin-Co(III)-komplexen im Rot und nahen U. R. Linhard Martin, Weigel Melitta), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **11**, № 5-6, 308—317 (нем.)

Получены спектры поглощения $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(En)_3]^{3+}$ и $[Co(NH_3)_5Г]^{2+}$ с Г — F, Cl, Br, J. в водн. р-рах в области 10 000—50 000 *см*$^{-1}$. У всех комплексов в области 10 000—18 000 *см*$^{-1}$ обнаружено по две новые полосы *A* и *B*, отнесенные к синглет-триплетным переходам $^1A_1 \rightarrow {}^3F_1$ и $^1A_1 \rightarrow {}^2F_2$ в центральном ионе Co^{3+}. Измерено также положение найденных ранее полос в видимой и УФ-областях. Авторы полагают, что р-ция акватизации ацидокомплексов идет через возбужденные состояния, соответствующие полосам *A* и *B*. Из температурной зависимости констант акватизации найдено предварительное значение энергии активации для $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$, равное ~24 *ккал/моль*, тогда как положение максимумов полос и соответствует 31 и 42 *ккал*. В случае $[Co(NH_3)_5F]^{+2}$ предполагается, что происходит также акватизация группы NH_3 с образованием $[Co(NH_3)_4(H_2O)F]^{2+}$. Описаны методы получения перхлоратов хлоро-, бромо- и йодопентамминов Co^{3+}. Часть XXI см. РЖХим, 1957, 47072 М. Дяткина

3517. **Поглощение света комплексными ионами Cr(2+). Шлефер, Сколудек** (Zur Lichtabsorption komplexer Ionen des II-wertigen Chroms. Schläfer H. L., Skoludek H.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **11**, № 5-6, 277—296 (нем.)

Исследованы спектры поглощения р-ров Cr(2+), полученных восстановлением солянокислых и сернокислых р-ров $K_2Cr_2O_7$ амальгамой Zn и безводного $CrCl_2$ в абс. CH_3OH и C_2H_5OH, насыщенных N_2, в атмосфере H_2. Во всех спектрах найдена одна длинноволновая полоса в области 700—800 *мμ*. В р-рах в HCl и H_2SO_4 с ростом конц-ии к-ты положение λ (макс.) смещается в длинноволновую сторону и растет интенсивность. В спирт. р-рах λ (макс.) расположена при 782 (CH_3OH) и 798 *мμ*. В кислых р-рах имеются сложные ступенчатые равновесия между комплексными ионами различного состава $[Cr(H_2O)_n Cl_{6-n}$, однако, несмотря на понижение симметрии по сравнению с гексааквоионом, расщепления полосы поглощения не происходит, что объясняется малой силой поля вокруг двухзарядного иона. В спирт. р-рах поглощающей единицей являются, по-видимому, ионы г (спирт)$_6]^{2+}$. М. Дяткина

3518. **Спектры поглощения щелочных растворов таллия и свинца. Белый М. У. Шишловский А. А.** (Спектри вбирання лужних разчинів талію та свинцю. Білий М. У., Шишловський О. А.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1956, **15**, № 5, 47—52 (укр.; рез. русск.)

В работе приводятся данные по поглощению хлористых, бромистых, йодистых и роданистых р-ров Pb. Во всех указанных случаях проявляется энергетич. структура катиона Pb. Следовательно, ионы Pb, которые входят в комплекс, образуют соединения, где в определенной степени сохраняется индивидуальное поведение этих ионов. Исследования поглощения щел. р-ров солей Pb показали, что в таких р-рах возникают чрезвычайно прочные комплексы, связь в которых близка к гомеополярной, о чем свидетельствует устойчивость соответствующей полосы поглощения (λ(макс.) = 242 *мμ*) при изменении конц-ии ионов OH^- в широких пределах. В случае щел. р-ров солей Tl образуется комплекс со слабой связью. Это также видно из поведения определенной полосы поглощения (λ = 256 *mμ*). Выводы о прочности комплексов подтверждаются измерениями поглощения полианионных р-ров типа M + KOH + KHal, а также исследованием люминесценции щел. р-ров Pb и Tl.

Резюме авторов

3519. **Спектрофотометрическое исследование взаимодействия между ацетоном и серной кислотой. Нагакура, Минэгиси, Станфилд** (Spectrophotometric studies on the interaction between acetone and sulfuric acid. Nagakura S., Minegishi A., Stanfield K.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 5, 1033—1037 (англ.)

С целью выяснения природы гипсохромного смещения полосы поглощения ацетона (I) в сернокислых р-рах исследованы УФ-спектры поглощения I в H_2SO_4 (II) различной конц-ии. С ростом конц-ии II смещение полосы перехода $\pi^* \leftarrow n$ увеличивается, по-видимому, в результате существования равновесия $(CH_3)_2CO + H^+ \rightleftarrows [(CH_3)_2C{=}OH]^+$. На основе полученных данных с использованием функции кислотности Гаммета вычислена константа равновесия по ур-нию $K = (AH^+)/(A)(H^+) = \{(l\lambda' - l\lambda)p'' - (l\lambda'' - l\lambda)p'\}(l\lambda'' - l\lambda')p'p''$, где $l\lambda$, $l\lambda'$ и $l\lambda''$ — мол. коэф. экстинкции, вычисленные для длины волны λ с водн. р-ром I и его р-ра в II, функции кислотности которых — H_0' и H_0'' соответственно, p' и p'' — сокращенные обозначения $10^{-H_0'}$ и $10^{-H_0''}$. Почти одинаковые значения p*K* в 1,39—1,72 для различных λ и различных комбинаций H_0' и H_0'' подтверждают сделанные предположения. Причиной смещения λ (макс.) в коротковолновую область спектра, по мнению авторов, может являться изменение кулоновского интеграла кислорода карбонильной группы в результате присоединения H^+ (Nagakura S., Bull. Chem. Soc. Japan, 1952, **25**, 164). Р-ры I в конц. II (∼93%), окрашенные в желтый или коричневый цвет, дают полосу поглощения с $\lambda_{макс}$ 284 *мμ*. Исследования спектров поглощения окиси мезитила (III) и форона в конц. II, воде и *н*-гептане показали, что в р-рах I в конц. II идет р-ция конденсации с образованием III. Смещение $\lambda_{макс}$ III в конц. II в длинноволновую область по сравнению с $\lambda_{макс}$ III в *н*-гептане авторы объясняют образованием в р-ре ониевого иона $[(CH_3)_2C = CH{-}C(CH_3) = OH^+]$.

В. Казакова

3520. **Комплексы йода в инертных растворителях. II. Комплексы йода с некоторыми ароматическими эфирами и дифенилом в четыреххлористом углероде. Мейн** (Iodine complexes in inert solvents. II. Complexes of iodine with some aromatic ethers and biphenyl in carbon tetrachloride. Maine P. A. D. de), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 5, 1189—1191 (англ.)

Исследованы спектры поглощения комплексов йода с анизолом, *n*-диметоксибензолом, дифенилом, *o*-метоксидифенилом и *n*-метоксидифенилом в р-рах в CCl_4. Измерены длины волн, интенсивности полос поглощения этих комплексов и вычислены их константы равновесия. При измерениях учитывалось поглощение за счет свободных компонент. В спектрах поглощения комплексов анизола и *n*-диметоксибензола с йодом наблюдаются три отчетливые полосы соответственно при 4900, 3450, 2950 и 5100, 4040 и 2950 (?) A, из которых первая отнесена к молекуле J_2 в комплексе. При интерпретации остальных полос автор исходит из представления Оргела (РЖХим, 1956, 15335) о существовании у монопроизводных бензола двух типов орбит, так называемых продольных и поперечных, с разными потенциалами ионизации, соответствующих дважды вырожденной орбите e_1 самого бензола. В соответствии с этим возможны два изомера комплекса, в которых в качестве донорной служат различные орбиты. Присутствием двух изомеров объясняется появление двух УФ-полос поглощения. Разделение этих полос в спектре поглощения *n*-диметоксибензола по сравнению с анизолом ∼ в 2 раза больше, что согласуется с теорией Оргела. Предложен метод для определения кривой поглощения и константы равновесия отдельных изомеров комплексов. Часть I см. РЖХим, 1957, 7237.

В. Алексанян

3521. **Ультрафиолетовое поглощение изолированных двойных связей. Уилер, Матеос** (The ultraviolet absorption of isolated double bonds. Wheeler Owen H., Mateos José L.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 10, 1110—1112 (англ.)

Исследование кажущегося УФ-поглощения в области 200—215 *мμ* 39 в-в с изолированными двойными связями: ациклич. и циклич. терпенов, стероидов, тритерпенов и др., при помощи регистрирующего спектрофотометра Бекмана ДК (нижний предел измерения ∼ 190 *мμ*), показало, что интенсивность наблюдаемого максимума (205—212 *мμ*) сильно зависит от числа и характера заместителей при двойной связи или от напряжения цикла, содержащего двойную связь. Так как максимум собственного поглощения однозамещ. этиленов лежит при ∼ 180 *мμ*, а в исследуемой области находится ложный максимум низкой интенсивности, обусловленный попаданием на фотоэлемент рассеянного света, сделан вывод, что переменная интенсивность кажущегося поглощения вызвана батохромным сдвигом собственного максимума поглощения двойной связи под влиянием соседних заместителей или структурных особенностей и частичным наложением его на ложный максимум. Приведены $\lambda_{(макс)}$, ε и некоторые спектральные кривые.

А. Сергеев

3522. **Спектрофотометрическое исследование симметричного тринитробензола с гидроокисью натрия. Чута, Писецкий** (Spektrofotometrická studie reakce symetrického trinitrobenzenu s hydroxydem sodným. Čůta František, Písecký Jan), Chem. listy, 1957, **51**, № 3, 433—439 (чешск.)

В щел. водн. р-рах *симм*-тринитробензола (I) имеет место присоединение OH^- с образованием окси-аниона со структурой полухинона, что проявляется в смещении максимума погашения недиссоциированного I с 330 до 445 или 485 *мμ*. Отношение высот обоих последних максимумов и изобестич. точка при 262 *мμ* приводят к выводу, что в весьма разб. р-рах NaOH (II) присоединяется один эквивалент II, в р-рах с конц-ией II >0,15 н. имеет место равновесие аниона с двумя эквивалентами и выше 0,5 н.— с тремя эквивалентами. При конц-ии II 9 н. наступает насыщение. На кривой погашения кислого водн. р-ра I был обнаружен не описанный до сих пор максимум при 225 *мμ*. Установленная изобестич. точка при 262 *мμ* использована для вычисления первой константы диссоциации I, $K = 1{,}2 \pm 0{,}2 \cdot 10^{-14}$. Нейтр. хлорид полностью обесцвечивает I даже в разб. р-рах II.

К. Mayer

3523. **УФ-спектры 2-замещенных фуранов и 5-замещенных метиловых эфиров пирослизевой кислоты.**

Манли, Амштуц (2-substituted furans and 5-substituted methyl furoates. Manly Donald G., Amstutz E. D.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, N 3, 323—324 (англ.)

Исследованы УФ-спектры 2-замещ. фуранов общей ф-лы 2—XC_4H_3O (X—H) (I), Br, CH_3O, C_6H_5O, C_6H_5S, $C_6H_5SO_2$, $COOCH_3$) и 5-замещ. метиловых эфиров (МЭ) пирослизевой к-ты (II, к-та) общей ф-лы 5—XC_4H_2-$OCOOCH_3$—2 (III), X—Cl (IIIа), $C_6H_5SO_2$ (IIIб), Br, $COOCH_3$, C_6H_5O (IIIв), CH_3O, C_6H_5S (IIIг), NO_2). Приведены $\lambda_{(макс.)}$ lgε и $\Delta\lambda = \lambda_{(макс.)} - \lambda_{(макс.)}$I. Найдено, что по величине $\Delta\lambda$ заместители 1-го порядка располагаются в последовательности: $C_6H_5S > C_6H_5O \geqslant CH_3O > > Br > Cl > H$, а 2-го порядка в последовательности $NO_2 > COOCH_3 > C_6H_5SO_2 > H$; из сравнения найденных величин $\Delta\lambda$ и аналогичных величин в бензольном ряду сделан вывод, что фурановый цикл более нуклеофилен, чем бензольный. IIIа получен пропусканием Cl_2 в МЭ II (150°, 3 часа), выход 42%, т. пл. 40—41°. IIIб синтезирован окислением IIIг избытком 30%-ной H_2O_2 в лед. CH_3COOH, выход колич., т. пл. 102—103° (из водн. CH_3OH). IIIв получен р-цией CH_3N_2 и 5-феноксипирослизевой к-ты, выход 98%, т. кип. 133—135°/0,3 *мм*. Аналогично получен IIIг, выход 98%, т. кип. 146—148°/0,5 *мм*, т. пл. 39—40°. МЭ *n*-феноксибензойной к-ты получен прямой этерификацией, т. пл. 69—70° (из сп.). МЭ *n*-тиофеноксибензойной к-ты (IV, к-та) синтезирован следующим образом: р-цией охлажденного диазораствора из *n*-$NH_2C_6H_4COOH$ с р-ром C_6H_5SH в разб. NaOH получена IV, т. пл. 170—174° (из сп.), этерификация которой привела к МЭ IV, т. пл. 69—70° (из сп.). Фенил-*n*-карбометоксисульфон получен аналогично IIIб из МЭ IV, т. пл. 145—146° (из сп.). А. Сергеев

3524. **Об ультрафиолетовых спектрах поглощения селенонафтена, селенового индиго и 3-оксиселенонафтена. Кишш, Мут** (Über die ultravioletten Absorptionsspektren von Selenonaphthen, Selenindigo und 3-Oxy-selenonaphthen. Kiss A. I., Muth B. R.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, **11**, № 1—2, 57—61 (нем.; рез. русск., англ.)

Авторами снимались УФ-спектры селенонафтена (I), селенового индиго (II) и 3-оксиселенонафтена (III). Кривая поглощения III, снятая в 96%-ном этиловом спирте, существенно отличалась от кривой I. Кривые II, снятые в трех разных р-рителях (хлороформ, толуол, диоксан), были характерны для структуры индиго, поскольку кривые состояли из двух областей поглощения, причем одна из них находилась в видимой области, а другая в УФ-области. Спектр I содержит 3 области поглощения, что указывает на присутствие конденсированной системы колец. Резюме авторов

3525. **Физические свойства аминоазобензольных красителей. IV. Место присоединения протона. Савицкий** (Physical properties of the aminoazobenzene dyes. IV. The position of proton addition. Sawicki Eugene), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 4, 365—367 (англ.)

На основании сопоставления данных спектров поглощения р-ров (в кислой среде) (РЖХим, 1957, 29575) и измерений pK_a (РЖХим, 1955, 23582) азобензола (I), 4-диметил-амино-I (II), 4-окси-I (III), 4'-окси-II (IV) показано, что присоединение протона к II дает 2 таутомера (различающиеся положением протона), один из них изоэлектронный с I; присоединение протона к IV дает также смесь двух изомеров, из которых один является изоэлектронным с III. Таутомеры одного и того же соединения различаются по своим спектральным данным (смещение максимумов поглощения). Максимумы поглощения изоэлектронных соединений совпадают. Исследование спектров поглощения р-ров в этиловом спирте (с 1 н. HCl) 3-аминоазобензола, 4-триметиламмонийазобензолйодида и 3-метил-4-диметиламиноазобензола в области 310—550 *мμ* подтверждают вышеизложенные представления о таутомерии красителей. Часть III см. РЖХим, 1957, 30442. В. Алексанян

3526. **Ультрафиолетовые спектры поглощения пиридиновых аналогов халкона. Колман** (The ultraviolet absorption spectra of the pyridine analogs of chalcone. Coleman Lester E. Jr), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 10, 1193—1194 (англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения полученных ранее (РЖХим, 1956, 68349) пиридиновых аналогов халкона (I) общей ф-лы A—CH=CH—CO—B (II) (A=2-, 3- и 4-пиридил-, B=C_6H_5; A=C_6H_5, B=2-пиридил-, 2-метил-5-пиридил-, 4-пиридил-; A=B=2-пиридил-), имеющих *транс*-конфигурацию и плоское строение. Приведены $\lambda_{(макс.)}$ и ε. Спектры II аналогичны спектру *транс*-I; введение гетероциклич. ядра в положение A вызывает гипсохромный, а в B — батохромный сдвиг полосы поглощения II относительно таковой же у I, что связано с большей электронофильностью пиридинового цикла по сравнению с бензольным. А. Сергеев

3527. **Электронный спектр поглощения амидов в поляризованном свете и отнесение изученных переходов. Петерсон, Симпсон** (Polarized electronic absorption spectrum of amides with assignments of transitions. Peterson Don L., Simpson William T.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 10, 2375—2382 (англ.)

Изучен УФ-спектр поглощения миристамида в области 2300—1600 A в поляризованном свете. В исследованной области найдены полосы следующих типов переходов: $n-\pi^*$ (2200A), NV_1 (2050—1700A) и первая полоса ридберговской серии $2p$, $3s$ (1660A). Полоса перехода NV_2, по-видимому, не обнаруживается и лежит в более коротковолновой области. Пользуясь данными по УФ-спектрам поглощения N,N'-диацетилгексаметилендиамина и N-ацетилглицина, авторы установили направление поляризации NV_1-перехода в миристамиде: момент перехода образует угол 9,1° с направлением N—O, отклоняясь к связи C=O, и лежит в плоскости угла N—C=O. В. Алексанян

3528. **Спектрофотометрическое исследование дифениламина и его производных в концентрированной серной кислоте. I. Бугай П. М.,** Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 6, 1632—1641

Исследовано окисление дифениламина (I), 4-окси-I (II) и 4-метокси-I (III) при длительном воздействии конц. серной к-ты (IV). В спектрах изученных соединений в момент растворения обнаружена одна полоса поглощения при 254—285 *мμ*. При стоянии р-ров на холоду или, для ускорения р-ции, при нагревании появлялись новые полосы (более длинноволновые), причем интенсивность их со временем возрастала в десятки раз. После выдерживания I с IV в течение 265 суток получена кривая с максимумом при 590 *мμ* и минимумом при 464 *мμ*; интенсивность поглощения очень мала. Окрашивание наблюдалось: у I через 28, у II через 12, у III через 13 суток. Отмечено, что II образует с IV соль в незначительном кол-ве; наоборот, I и III отличаются хорошей солеобразующей способностью, однако соль III неустойчива. Приводятся схемы механизма р-ции окисления. Автор считает, что вначале оно идет по азоту с образованием азениевых солей (РЖХим, 1955, 33818), которые и дают характерную полосу с максимумом поглощения при 318—330 *мμ*, обнаруженную у всех в-в. При дальнейшем окислении и конденсации эти соли дают окрашенные продукты типа производных бензидина, сохраняющие свою окраску при многократном разбавлении. Последнее, по мнению автора, указывает на их стойкость. Подтверждено электрофорезом, что окрашенные ионы положительны. О. Гайсинская

3529. **Ультрафиолетовые спектры поглощения нитропарафинов, алкилнитратов и алкилнитритов.** Унгнаде, Смайли (Ultraviolet absorption spectra of nitroparaffins, alkyl nitrates, and alkyl nitrites, Ungnade Herbert E., Smiley Robert A.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 9, 993—996 (англ.)

Изучены УФ-спектры поглощения нитропарафинов (I) общей ф-лы RNO_2 (R—*н*-C_4H_9, *н*-C_5H_{11} *н*-C_6H_{13}, *н*-C_7H_{15}, *н*-C_8H_{17}, $C_6H_{11}CH_2$ $(CH_3)_2CH$, $(CH_3)(C_2H_5)CH$, (CH_3)-(*н*-C_6H_{13})CH, циклопентил, циклогептил, (C_2H_5)-$(COOC_2H_5)CH$, (*н*-C_3H_7)$(COOC_2H_5)CH$, (*н*-C_4H_9)-$(COOC_2H_5)CH$, $(CH_3)_3C$, 1-метилциклопентил-1, 1-метилциклогексил-1, $(C_3H_7)(CH_3)CHCH_2C(CH_3)_2$ и $(CH_3)_2$-CCl), алкилнитратов (II) общей ф-лы $R'ONO_2$ (R'—циклопентилметил, циклогексилметил, *н*-C_8H_{17}, (C_2H_5)-$(CH_3)CH$, циклогексил, (*н*-C_3H_7)$_2$CH, (*н*-C_6H_{13})(CH_3)-CH и $(C_3H_7)(CH_3)CH(CH_2)_2CHCH_3$) и алкилнитритов общей ф-лы $R''ONO$ (R'' — *изо*-C_4H_9, *н*-C_6H_{13}, *н*-C_7H_{15}, *н*-$C_{10}H_{21}$, 2-фенил-1-пропил, $C_6H_5CH_2$, *n*-$CH_3C_6H_4CH_2$, *n*-$CH_3OC_6H_4CH_2$, $(CH_3)_2CH$, $(C_2H_5)(CH_3)CH$, (*н*-C_6H_{13})-$(CH_3)CH$, 1-фенил-1пропил, *трет*-C_4H_9 и *трет*-C_5H_{11}). Приведены $\lambda_{(макс.)}$ и lgε, а также типичные кривые спектров. Полученные результаты обсуждаются преимущественно с точки зрения пригодности для аналитич. целей. Характерное поглощение позволяет легко различать I, II и III в смесях, а по тонкой колебательной структуре полос различать также первичные, вторичные и третичные III. А. Сергеев

3530. **Исследование сесквитерпенов и азуленов. 118. О трех изомерных бензазуленах. II. Бензазулены как основания.** Зимон, Навилль, Зульзер, Хейльброннер. **119. Азуленальдегиды и азуленкетоны: батохромные сдвиги, вызванные пространственными затруднениями резонанса.** Хейльброннер, Гердиль (Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene. 118. Über die drei isomeren Benz-azulene: II. Die basischen Eigenschaften der Benz-azulene. Simon W., Naville G., Sulser H., Heilbronner E. 119. Azulenaldehyde und Azulenketone: Bathochrome Verschiebungen durch sterische Hinderung der Resonanz. Heilbronner E., Gerdil R.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 4, 1107—1129; № 7, 1996—2021 (нем.; рез. англ.)

118. Исследованы спектры поглощения в УФ- и видимой области к-т, образующихся в р-рах азулена (I), 1,2- (II), 4,5- (III) и 5,6-бензазуленов (IV) в 60%-ной H_2SO_4 (спектры I—IV в циклогексане см. РЖХим, 1957, 71740); приведены $\lambda_{макс.}$, $\lg E^{1м}_{1см}$ и кривые спектров. Относительная сила азуленов как оснований определена в гомог. фазе 2 способами: а) колориметрич. измерением отношения конц-ий свободных I, II и гвайазулена и соответствующих им ионов азуления в системе CH_3COOH — вода с добавкой H_2SO_4 или $HClO_4$ для установления требуемых значений константы Гамметта H_0; б) спектрофотометрич. измерением констант распада аддуктов I—IV с CCl_3COOH в циклогексане. На основании теории МО рассчитаны энергии локализации атомов A_r для различных положений в молекулах I—IV как мера их относительной основности, при этом термодинамически наиболее стабильными оказались продукты присоединения H^+ в положениях 1 и 3. Удовлетворительное качеств. совпадение эксперим. спектроскопич. данных с выводами теории МО позволило сделать вывод, что к-ты, образующиеся из I—IV, являются производными катионов: I — замещ. тропилия, II—IV — бензтропилия.

119. С целью нахождения пространственных условий, способствующих сопряжению между ядром азулена и CO-группой в 1-азулилкетонах, исследованы спектры поглощения в видимой и частично УФ-области 1-ацетил- (V), 1-метил-3-ацетил- (VI), 2-метил-1-ацетил- (VII), 1,3-диацетил- (VIII) и 2-метил-1,3-диацетилазуленов (IX) и 3-ацетил- (X) и 3-бензоилгвайазуленов (XI) в спирте и циклогексане; приведены $\lambda_{(макс.)}$ и ε кривые спектров. Наиболее длинноволновые полосы поглощения (*A*) V—XI в видимой области отнесены к переходу $N \to V_1$. Найдено, что для *A* более сильный батохромный сдвиг ($\Delta\lambda_{(макс.)}$) сравнительно с аналогичным углеводородом сопровождается большим усилением поглощения ($\Delta\varepsilon_{(макс.)}$. Рассмотрение моделей V—XI показало, что пространственные препятствия резонансу между ядром и CO-группой у V, VI и VIII отсутствуют, а у прочих возрастают в порядке: VII, IX<X<XI, что удовлетворительно совпадает с последовательностью, в которой уменьшаются $\Delta\lambda_{(макс.)}$ и $\Delta\varepsilon_{(макс.)}$ V—XI. Подробно обсуждается влияние стереохим. факторов на спектроскопич. свойства органич. соединений; показано, что в противоречии с предложенной ранее классификацией (РЖХим, 1955, 23055) V—XI не могут быть отнесены к в-ам типа VII, обнаруживающим гипсохромный сдвиг при стерич. препятствиях копланарности мезомерных систем. Сделан вывод, что стерич. препятствия в таких системах всегда вызывают: а) снижение $\varepsilon_{(макс.)}$ *K*-полосы, б) сдвиг ее по сравнению с аналогичным соединением, в котором отсутствуют пространственные затруднения, батохромный, нулевой или гипсохромный в зависимости от порядка связи между взаимодействующими частями системы, связанный с уменьшением момента перехода $M_{N \to V_1}$ при возрастании угла отклонения частей системы от копланарности. Сообщение 117 см. РЖХим, 1957, 71740. А. Сергеев

3531. **Спектры поглощения ароматических азосоединений и аналогичных веществ. I. Азоксибензолы.** Гор, Уилер (The absorption spectra of aromatic azo and related compounds. I. Azoxybenzenes. Gore Peter H., Wheeler Owen H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 10, 2160—2163 (англ.)

Исследованы УФ-спектры р-ров в этиловом спирте или хлороформе 21 дизамещ. азоксибензола. Препараты получались либо разложением соответствующих нитросоединений с помощью NaOH в метиловом спирте, либо окислением соответствующих азобензолов пируксусной к-той. Приводятся т-ры плавления всех полученных в-в. В спектрах обнаружены 3 главные полосы поглощения: 230, 260 и 320 *мμ*. Указывается, что первая из этих полос (E_1-) не зависит от природы заместителя и соответствует *E*-полосе бензола (205 *мμ*). Полоса 260 *мμ* (E_2-) наблюдается в спектрах самого азоксибензола и некоторых его замещенных. Наиболее длинноволновая *K*-полоса (320 *мμ*) претерпевает сильное батохромное смещение, возрастающее по ряду заместителей: J<F<CH_3<Cl<Br<NO_2<OCH_3<C_6H_5, и объясняемое авторами эффектом мезомерии. Гипсохромный сдвиг спектра при замещении в 2,2'-положении интерпретируется авторами как результат усиления стерич. препятствия копланарности молекулы. Из предположения, что мол. поглощение у 2,2'-замещенных при отсутствии стерич. препятствия должно быть того же порядка, что и у 4,4'-замещенных, определены углы отклонения от копланарности молекулы для 6 соединений. В. Броуде

3532. **β-Ароилпропионовые кислоты. Часть VI. Спектры поглощения как средство подтверждения строения некоторых тетраарилбутадиенов и тетраарилтетрагидрофуранов.** Баддар, Соайрс (β-Aroylpropionic acids. Part VI. Absorption spectra as a tool for confirming the structure of some tetraarylbutadienes and tetra-aryltetrahydrofurans. Baddar F. G., Sawires Z.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4469—4471 (англ.)

С целью подтверждения строения тетраарилбутадиенов и тетраарилгидрофуранов исследованы УФ-спектры следующих соединений: 1,1,4,4-тетра-*n*-метоксифенил-, 4-*о*-этоксифенил-1,1,4-три-*о*-метоксифенил-, 1,1,4-три-*о*-этоксифенил-4-*о*-метоксифенилбута-1,3-диенов; 2,2,5,5-тетрафенил-, 2,2,5,5-тетра-*о*-метоксифенил-, 2,2,5,5-тетра-*о*-этоксифенил-, 2,2-ди-*о*-метоксифенил-5,5-дифенилтетрагидрофуранов; 3,3-дифенил-, 3,3-ди-*о*-метоксифенил-, 3,3,-ди-*n*-метоксифенилпропен-2-карбоновых-1 кислот; γ,γ-дифенил, γ,γ-ди-*о*-метоксифенил-, γ,γ-ди-*n*-метоксифенил-, γ-*о*-метоксифенил-γ-*о*-этоксифенилбутиролактонов. Смещения полос при введении алкоксизаместителей в орто- и пара-положения фенильных ядер в тетрафенилбутадиенах объясняются с точки зрения стерич. препятствий плоскостным расположением частей молекулы друг относительно друга. Обсуждаются также изменения интенсивности поглощения. Подтверждением строения бутадиеновых производных служит их способность флуоресцировать под действием УФ-излучения. Этим они отличаются от тетрагидрофурановых производных, которые такой флуоресценции не дают. Часть V см. РЖХим, 1956, 22424. Е. Переслени

3533. Полиацетиленовые соединения. Сообщение XVIII. Поглощение света нитрилами полиинкарбоновых кислот. Больман, Манхардт (Polyacetylenverbindungen. XVIII. Mitt. Über die Lichtabsorption von Polyin-Carbonsäurenitrilen. Bohlmann Ferdinand, Mannhardt Heinz-Jürgen), Chem. Ber., 1956, **89**, № 10, 2268—2272 (нем.)

Исследование УФ-спектров поглощения р-ров в эфире, нитрилов енполиинкарбоновых к-т общей ф-лы $H_3CCH:CH(C{\equiv}C)_nCN$ (I, Ia, $n = 1$; Iб, $n = 2$) и сравнение их со спектрами соответствующих енполиинов общей ф-лы $H_3CCH:CH(C{\equiv}C)_nH$ ($n = 2, 3$), а также сравнение спектров поглощения нитрилов ацетиленкарбоновой (II) и гептатриин-1,3,5-карбоновой (III) к-т и динитрилов ацетилендикарбоновой (IV) и диацетилендикарбоновой (V) к-т со спектрами соответствующих полиацетиленовых углеводородов (с числом атомов С, большим, чем у II и III, на 1 и IV и V — на 2) показало, что C≡N-группа спектрально эквивалентна —C≡C—, однако у I — V по сравнению с углеводородами наблюдается гипсохромный сдвиг на 3—10 *мμ*. Спектральные данные приводятся для соединений I — V и для некоторых соответствующих им углеводородов. В ИК-спектрах наблюдается явление, аналогичное УФ-спектрам поглощения. Амид пентен-3-ин-1-карбоновой к-ты (VI) синтезирован р-цией р-ра 2 *г* ее метилового эфира (МЭ) в 10 *мл* CH_3OH и 20 *мл* жидкого NH_3 (24 часа), т. пл. 145°. I получен р-цией 1,5 *г* VI и 2 *г* P_2O_5 (150°), выход 1,1 *г*, т. кип. 60—70°/ /20 *мм* (т-ра бани), т. пл. —15°. Амид гептадиин-1,3-ен-5-карбоновой к-ты (VII) синтезирован аналогично VI из ее МЭ, т. пл. 155° (разл.; из хлф.). Iб получен нагреванием 0,5 *г* VII, 2 *г* P_2O_5 и песка (150°, 0,01 *мм* рт. ст.), т. пл. 40—41°. МЭ гептатриин-1,3,5-карбоновой к-ты (VIII) синтезирован смешиванием р-ров 1,5 *г* метилдиацетилена и 3 *г* МЭ пропиоловой к-ты в 40 *мл* CH_3OH и 8 *г* Cu_2Cl_2, 24 *г* NH_4Cl и 0,5 *мл* кон. HCl в 70 *мл* воды и пропусканием O_2 (~0°, 4 часа); VIII выделен хроматографич. путем из петр. эфира на Al_2O_3 выход 1,5 *г*, т. пл. 57° (из петр. эф.). Из VIII получен аналогично VI соответствующий амид (IX), взрывает при 160°. IX аналогично VII превращен в III, разлагается выше 130°. Сообщение XVII см. РЖХим, 1957, 15205. А. Сергеев

3534. Исследование поглощения твердой, жидко-кристаллической и жидкой фаз *пп'*-азоксианизола в линейно поляризованном свете в ультрафиолетовой области. I. Экспериментальная часть. Майер, Заупе (Untersuchungen mit linear polarisiertem Ultraviolett an der festen, kristallin-flüssigen und normal-flüssigen Phase des *pp'*-Azoxyanisols. I. Experimenteller Teil. Maier W., Saupe A.), Z. phys. Chem. (DFR), 1956, **6**, № 5-6, 327—344 (нем.)

Измерены коэф. поглощения жидкого, кристаллич. и однородно ориентированного («криталлически-жидкого») *пп'*-азоксианизола в области 2300—4000 А. Исследованные образцы имели вид клинообразных слоев. Измерения интенсивности производились методом фотографич. фотометрии. Съемка спектров проводилась в линейно поляризованном свете (параллельно или перпендикулярно мол. оси) и результаты сравнивались с данными спектров р-ров в циклогексане. В полученных спектрах наблюдаются 3 полосы поглощения. Спектр изотропно жидкой фазы похож на спектр р-ра. Интегральное поглощение не изменяется; лишь исчезает слабая колебательная структура. В спектрах поглощения анизотропно-жидкой фазы (130, 86 и 109°) наблюдается заметное различие в поведении трех полос. Интегральное поглощение полос сохраняется. Наиболее длинноволновая и интенсивная полоса дихроична: это показывает, что она связана с переходом, поляризованным вдоль мол. оси, несколько отклоненной от оптич. оси кристаллически-жидких слоев, причем это отклонение уменьшается при охлаждении. В кристаллич. образцах ось наибольшего показателя преломления индикатрисы лежит в плоскости образца и с нею практически совпадает направление мол. оси. В спектрах поглощения кристаллов наиболее длинноволновая полоса также обладает дихроизмом. На основании того, что спектры всех исследованных фаз ничем принципиально друг от друга не отличаются, делается вывод, что существование анизотропно жидкой фазы не связано с наличием специфич. межмолекулярного взаимодействия и молекулы в этой фазе связаны обычными дисперсионными дипольными и индукционными силами. В. Еременко

3535. Ультрафиолетовый спектр α-фенил-α-этилглутаримида в щелочной среде. Хёйсман, Бос (Het ultraviolet spectrum van α-fenyl-α-ethylglutaarimide in alkalisch milieu. Huisman J. W., Bosch A. H.), Pharmac. weekbl., 1957, **92**, № 13, 437—439 (гол.; рез. англ.)

На основе анализа УФ-спектров сделан вывод, что α-фенил-α-этилглутаримид (дориден) (I) испытывает енолизацию, когда растворяется в щел. р-рах; однако I быстро гидролизуется, особенно в 0,5 н. NaOH. Первоначальное поглощение вычислялось экстраполяцией погашения, найденного через 120, 180, 240, 300 и 360 сек. после растворения I в щел. среде при комнатной т-ре. Обсуждается расхождение со скоростью гидролиза β-метил-β-этилглутаримида (мегимида). Резюме авторов

3536. Ультрафиолетовые спектры поглощения нитрозамещенных ароматических карбонильных соединений. Уокер, Янг (The ultraviolet absorption spectra of nitro-substituted aromatic carbonyl compounds. Walker E. A., Young J. R.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2041—2045 (англ.)

Изучены УФ-спектры поглощения *о*-, *м*- и *n*-$NO_2C_6H_4CH:O$ (Ia — Iв), *о*-, *м*- и *n*-$C_6H_4COCH_3$ (IIa — IIв), *транс*-мононитро- (III) и (по-видимому, *транс*-)динитро халконов (IV) общей ф-лы $RC_6H_4CH:$ $:CHCOC_6H_4R'$ (IIIa, R=R'—H; IIIб, R—*о*-NO_2, R'—H; IIIв, R—*м*-NO_2, R'—H; IIIг, R—*n*-NO_2, R'—H; IIIд, R—H, R'—*о*-NO_2; IIIе, R—H, R'—*м*-NO_2; IIIж, R—H, R'—*n*-NO_2; IVa, R=R'—*о*-NO_2; IVб, R—*м*-NO_2, R'—*о*-NO_2; IVв, R—*n*-NO_2, R'—*о*-NO_2; IVг, R—*о*-NO_2, R'—*м*-NO_2; IVд, R=R'—*м*-NO_2; IVе, R—*n*-NO_2, R'—*м*-NO_2; IVж, R—*о*-NO_2, R'—*n*-NO_2; IVз, R—*м*-NO_2, R'—*n*-NO_2; IVи, R=R'—*n*-NO_2) в спирте (IVд и IVи — в сп.+ 1% ди-

оксана). Приведены $\lambda_{(\text{макс.})}$ и ε. Полосы поглощения I—II в области 244—263 *мμ* отождествлены с *K*-полосами (Braude, Ann. Repts, 1945, **42**, 125); низкие значения ε для Ia и IIa объяснены стерич. эффектом типа 1 (РЖХим, 1957, 73677). Полоса в области 209—237 *мμ* для всех I—III отнесена к переходу типа *E*. Отсутствие полосы *K* у III (кроме IIIa и IIIж) объяснено электронным влиянием заместителей (РЖХим, 1957, 70893). III—IV синтезированы встряхиванием эквимолекулярных кол-в I (или незамещ. C_6H_5CHO) и II (или незамещ. $C_6H_5COCH_3$) в 0,2 *М* р-ре NaOH в CH_3OH указаны в-во и р-ры плавления в °С; (в скобках р-ритель): **IIIa** 57,5 (из сп.); **IIIб** 119 (из сп.); **IIIв** 141 (из сп.); **IIIг** 162—163 (из сп.); **IIIд** 125—126 (из сп.); **IIIе** 130,5 (из сп.); **IIIж** 147—148 (из сп.); **IVa** 133—134 (из сп.); **IVб** 124—125 (из сп.); **IVв** 178—179 (из сп.); **IVг** 160—161 (из CH_3COOH); **IVд** 206—208 (из $(CH_3CO)_2O$; **IVе** 205 (из $(CH_3CO)_2O$; **IVж** 121—122 (из бзл.); **IVз** 197—199 (из CH_3COOH); **IVи** 129 (из CH_3COOH). А. Сергеев

3537. Влияние некоторых кислых и основных веществ на спектры поглощения хлорофилла и хлорофиллида. Г о д н е в Т. Н., Е ф р е м о в а Р. В., К р а в ц о в Л. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, **20**, № 5, 540—546

Спектр поглощения (СП) хлорофилла (I) в видимой области имеет два максимума (М): в бензоле 415 и 658 *мμ*, в эфире 429 и 662 *мμ*. При введении в р-р I жирной к-ты происходит по мере роста конц-ии к-ты увеличение интенсивности поглощения коротковолнового М (КМ) и незначительное гипсохромное смещение длинноволнового М (ДМ): на 2—4 *мμ* с пальмитиновой к-той и на 2 *мμ* — с уксусной. СП хлорофиллида (II), образующегося из I при действии фермента хлорофиллазы, в воде имеет максимум 402 и 656 *мμ*. С введением в р-р II соляной к-ты наблюдается по мере увеличения ее конц-ии уменьшение интенсивности ДМ. Начиная с конц-ии HCl 0,0013 н. ДМ начинает раздваиваться, при 0,0015 н. отчетливо выявляются М 648 и 670 *мμ*, а при дальнейшем увеличении конц-ии HCl М 648 *мμ* пропадает, а М 670 *мμ* увеличивает свою интенсивность. Это связано с удалением из молекулы II магния и образованием феофорбида. При действии двуосновных аминокислот — аспарагиновой (III) и глютаминовой (IV), интенсивность КМ уменьшается и он слегка смещается батохромно, а ДМ сначала (при 0,001 н. IV) раздваивается на М 642 и 675 *мμ*. По мере роста конц-ии к-ты интенсивность М 642 *мμ* растет, а М 675 *мμ* постепенно пропадает. Начиная с конц-ии 0,2 н. IV интенсивность М 642 *мμ* также начинает падать. Эти изменения связываются с образованием некоторых кол-в феофорбида, дающего неустойчивые комплексы с II, а также образованием комплексов II — кислота. С нейтр. аминокислотами — гликоколом и цистеином, имеют место лишь межмолекулярные взаимодействия. Исследование действия на водн. р-р II аминов — диэтиламина (V), диметиламина (VI),— нафтиламина (VII) и пиридина (VIII), показало, что наиболее сильное основание — V смещает КМ на 10 *мμ* батохромно, а ДМ на 20 *мμ* гипсохромно; VI гипсохромно смещает только ДМ на 15 *мμ*, VII не смещает М, но уменьшает интенсивность КМ. По-видимому, при высоких конц-иях аминов происходит разрыв циклопентанового кольца. При действии VIII уменьшается интенсивность КМ, тогда как ДМ смещается батохромно, так что, по-видимому, разрыва циклопентанового кольца не происходит, а образуются лишь комплексы. Опыты указывают на возможность образования в живом листе неустойчивых комплексов I с аминогруппами аминокислот и карбоксильными группами аминокислот и липоидов. В прениях высказано предположение о возможности образования в живом листе растения агрегированных состояний ХЛ. Н. Спасокукоцкий

3538. Колебательные спектры ароматических соединений. IV. Расчет и интерпретация колебательных спектров дифенила и декадейтеродифенила. К о в н е р М. А., Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 6, 742—751

Произведен расчет фундаментальных частот и предложена полная интерпретация комб. и ИК спектров дифенила и декадейтеродифенила. Были допущены следующие приближения: взаимодействие между кольцами принято равным нулю, все силовые постоянные дифенила выражены через ранее найденные силовые постоянные бензола, за исключением постоянных взаимодействия углов, образованных межкольцевой связью с бензольными кольцами, m_β и n_β, которые приняты равными 0,12 и —0,02 соответственно, и силовой постоянной межкольцевой связи, принятой равной 7,02. На основе модели D_{2h} полученыследующие значения частот (в *см*$^{-1}$): A_g 280, 730, 993, 1012, 1198, 1300, 1540, 1617, 3055, 3061, 3069 ($C_{12}H_{10}$); 230, 686, 826, 887, 975, 1197, 1450, 1579, 2278, 2290, 2299 ($C_{12}D_{10}$); B_{1g}. 368, 600, 1079, 1130, 1331, 1472, 1605, 1670, 3049, 3074 ($C_{12}H_{10}$); 343, 572, 805, 865, 1056, 1349,1589, 1589, 2265, 2304 ($C_{12}D_{10}$); B_{2g} 250, 512, 697, 768, 930,996, ($C_{12}H_{10}$);221, 461,561, 639, 779, 837, ($C_{12}D_{10}$); B_{3g}404, 859, 986 ($C_{12}H_{10}$); 356, 676, 803 ($C_{12}D_{10}$); B_{1u} 120, 415, 711, 741, 916, 995 ($C_{12}H_{10}$); 105, 379, 549, 628, 754, 828 ($C_{12}D_{10}$); B_{2u} 118, 605, 1062, 1133, 1294, 1439, 1585, 1657, 3049, 3074 ($C_{12}H_{10}$); 102, 576, 824, 852, 1028, 1290, 1546, 1582, 2264, 2304 ($C_{12}D_{10}$); B_{2u} 599, 999, 1008, 1044, 1197, 1510, 1590, 3054, 3062, 3068 ($C_{12}H_{10}$); 575, 823, 874, 976, 977, 1354, 1555, 2278, 2292, 2297 ($C_{12}D_{10}$). Хорошее согласие рассчитанных значений частот с экспериментальными, по мнению автора, показывает, что исходные предположения об отсутствии взаимодействия между бензольными кольцами и об ординарном характере межкольцевой связи соответствуют действительности. Часть III см. РЖХим, 1057, 7200. В. Алексанян

3539. Структура цианистого карбонила $CO(CN)_2$. Т р а м е р, В е р ж х о в с к и й (The structure of carbonyl cyanide. T r a m e r A., W i e r z c h o w s k i K. L.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, **5**, № 4, 417—420, XXXIII (англ.; рез. русск.)

Описанный авторами колебательный спектр цианистого карбонила (РЖХим, 1958, 3545) был использован для расчета силовых постоянных молекулы. Нулевым приближением служили найденные авторами силовые постоянные непредельных нитрилов (след. реф.). Расчет подтверждает приведенную в первой работе интерпретацию частот. Сравнение силовых постоянных $CO(CN)_2$ и нитрилов свидетельствует о сильном сопряжении связей C=O и C≡N. Большая реактивность $CO(CN)_2$ объясняется высокой поляризуемостью молекулы. Коэффициенты динамич. влияния координат γ и ω немногим выше, чем у нитрилов. Резюме авторов

3540. Силовые постоянные и колебательные спектры нитрилов. Т р а м е р, В е р ж х о в с к и й (Vibration spectra and force constants of nitriles. T r a m e r A., W i e r z c h o w s k i K. L.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, **5**, № 3, 335—341, XXVII (англ.; рез. русск.)

Проведен приближенный расчет силовых постоянных предельных (I) и непредельных нитрилов (II) и дициана (III) методом Ельяшевича и Степанова. Постоянные в каждой из групп считались одинаковыми. В некоторых молекулах группы CH_2 и CH_3 исключались из расчета на основе приближенной внутрен-

ней симметрии. Рост силовой постоянной связи C—C от $K_{a} = 7{,}02$ в углеводородах до $K_a = 8{,}0$ в I, 8,3 в II и 10,0 в III с одновременным уменьшением постоянной K связи C≡N свидетельствует о сильной гиперконъюгации (в I) и сопряжении (в II и III) связей. Дается общая интерпретация спектров всех молекул. Характерные особенности спектров нитрилов в области 100—600 $см^{-1}$ объясняются сильным взаимодействием полносимметрических координат γ и ω.

Резюме авторов

3541. Интенсивности основных колебательно-вращательных полос сернистого ангидрида. I. Экспериментальное определение. II. Обсуждение результатов. Морсильо, Эрранс (Intensidades de las bandas fundamentales de vibración-rotación del anhidrido sulfuroso. I. Determinación experimental. II. Discussión de los resultados. Morcillo J., Herranz J.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1956, **A52**, № 9-10, 207—216, 217—222 (исп.; рез. англ.)

I. Определены абс. интенсивности колебательно-вращательных ИК-полос ν_1 1151, ν_2 517,5 и ν_3 1360 $см^{-1}$ SO_2. Спектр снимался при давлении паров от 1 до 25 *атм*, причем инертным газом служил азот или воздух. Разрешающая способность спектрографа менялась от 1—2 до 3—4 $см^{-1}$. Для полос ν_1, ν_2 и ν_3 получены следующие абс. интенсивности при нормальных условиях (10^{12} $сек^{-1}$ $см^{-1}$): A_1 3,5±0,2, A_2 3,6±0,3 и A_3 26,4±0,8.

II. Обсуждаются эксперим. результаты по определению абс. интенсивностей колебательно-вращательных ИК-полос SO_2: ν_1 1151 $см^{-1}$ симм. вал. кол., ν_2 517,5 $см^{-1}$ симм. деф. кол. и ν_3 1360 $см^{-1}$ асимм. вал. кол. Неопределенность в знаке эффективного заряда приводит к четырем возможным значениям $\partial\mu / \partial Q_k$. Из них наиболее вероятны следующие два: $|\partial\mu / \partial r_1| = |\partial\mu / \partial r_2| = 5{,}32 \cdot 10^{-10}$ CGSE, $|\partial\mu / \partial\alpha| = 2{,}48D$ и $|\partial\mu / \partial r_1| = |\partial\mu / \partial r_2| = 4{,}81 \cdot 10^{-10}$ CGSE, $|\partial\mu / \partial\alpha| = 2{,}60D$. Здесь r_1, r_2, α — естественные координаты. В 1-м случае μ уменьшается при возрастании r_1, r_2, во 2-м — увеличивается. Различие между $|\partial\mu / \partial\alpha|$ и соответствующей величиной, вычисленной по аддитивной схеме из постоянного дипольного момента SO_2 (1,3D), показывает, что в этом случае аддитивная схема неприменима и связям SO нельзя приписать не зависящего от угла α дипольного момента.

Е. Никитин

3542. Интенсивность инфракрасной полосы поглощения группы OH у некоторых третичных алифатических спиртов; индуктивные свойства циклопропильной группы. Браун, Сандри, Харт (The intensity of infrared O—H absorption for some tertiary aliphatic alcohols; the inductive properties of the cycloprоpyl group. Brown Theodore L., Sandri J. M., Hart H.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 5, 698—699 (англ.)

Определена интегральная интенсивность ИК-полосы группы OH в *трет*-бутиловом спирте (I), триэтиле (II), три-*изо*-пропиле (III), ди-*изо*-пропил-циклопропиле (IV), *изо*-пропилдициклопропиле (V) и трициклопропил-карбиноле (VI) в р-ре CCl_4. Интенсивность полосы OH в VI больше, чем в I, II и III. Предполагается, что интенсивность данной полосы увеличивается при уменьшении электродонорной способности групп, присоединенных к трет. атому C; авторы делают вывод о наличии положительного индуктивного эффекта у циклопропильной группы по своей величине меньшего, чем у метильной группы и большего, чем у винильной.

Е. Попов

3543. Ширина линий в инфракрасном спектре газообразных хлористого водорода и метана. Камео-Боско (Largeur des raies dans le spectre infrarouge du gaz chlorhydrique et du méthane. Cameo-Bosco Mireille, M-me), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 21, 2597—2599 (франц.)

Проверяется соотношение между полушириной линии Δ, интенсивностью I, давлением газа P и толщиной слоя l $Z^2 = \pi\Delta Ipl$. Δ является линейной функцией p. Экстраполяция прямой, снятой при низких давлениях, позволяет найти значения Δ при атмосферном давлении. Величины Δ определены при значениях вращательного квантового числа J, изменяющегося от —10 до +10 в полосе 2885 $см^{-1}$ HCl. Максим. Δ соответствуют наиболее интенсивным вращательным линиям. В случае полосы γ_3 3010 $см^{-1}$ метана зависимость Δ от J оказывается более сложной, что объясняется возмущениями Кориолиса, наличием запрещенных ветвей P и R полос 2 ν_4 и $\nu_2 + \nu_4$. Значения Δ возрастают в смеси метана и воздуха по мере возрастания конц-ии последнего, так как диаметр соударения N_2 больше, чем CH_4.

М. Ковнер

3544. Колебательные спектры формилфторида и *d*-формилфторида. Морган, Статс, Голдстейн (Vibrational spectra of formyl fluoride and *d*-formyl fluoride. Morgan H. W., Staats P. A., Goldstein J. H.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 337—342 (англ.)

Приводятся ИК-спектры газообразных и твердых, при т-ре жидкого азота, HCOF (I) и DCOF (II) в области 600—5000 $см^{-1}$ и спектры комб. расс. при —35, —40°. Табулированы все наблюденные частоты и сделано отнесение основных частот к представлениям C_s и к колебаниям связей и углов: I A′ 2976 CH, 1834 C=O 1064 C—F, 661 OCF, 1344 CH. Частота неплоских колебаний A″ точно не установлена и отнесена к области 1000—1050 $см^{-1}$. II A′ 2270 CD, 1793 C=O 1074 C—F, 968 CD, 658 OCF, A″ 858. Интерпретированы также обертоны и составные частоты. При CH = 1,08A, C = O 1,15A, C—F 1,40A, ∠FCO 125°, HCO 117,5°, HCF = 117,5° вычислены моменты инерции и найдено, что в полосах A′ расстояние между максимумами должно составлять ~ 27 $см^{-1}$. В полосах A′ найдены интенсивные P- и R-ветви, а в полосе A″ — Q-ветвь. Основные частоты подтверждены расчетом с квадратичной потенциальной функцией, содержащей силовые постоянные C—H 4,80; C=O 11,34; C—F 4,76; C—H (деформ.) 0,26; FCO $1{,}43 \cdot 10^5$ *дн/см*. Для расчета частот использовано симметричное вековое ур-ние $|F^{1/2} GF^{1/2} - \lambda E| = 0$.

М. Ковнер

3545. Колебательный спектр цианистого карбонила. Трамер, Вержховский (Vibration spectrum of carbonyl cyanide. Tramer A., Wierzchowski K. L.), Bull. Acad. polon, sci., 1957, Cl. 3, **5**, N 4, 411—415, XXXIII (англ.; рез. русск.)

Исследован ИК-спектр поглощения пара $CO(CN)_2$ в области 2—14 μ при давл. 10—120 *мм* рт. ст. и спектр комб. рас. жидкости и эфирного р-ра. Основные частоты, отвечающие валентным колебаниям, идентифицированы на основании сравнения интенсивностей и контуров полос в ИК-спектре. В спектре комб. расс. наблюдается 6 из 7 возможных деформационных частот, что подтверждается анализом обертонов и составных тонов ИК-спектра. По анализу составных тонов можно полагать наличие частоты ~ 370 $см^{-1}$. Симметрия молекулы принята C_{2v}. Основные частоты (в $см^{-1}$): в ИК-спектре ν_1 2245; ν_2 1720; ν_3 714; ν_6 2245; ν_7 1115; ν_{10} (370); в спектре комб. расс. ν_1 2248; ν_2 1709; ν_3 710; ν_4 520; ν_5 142; ν_6 2248; ν_8 565; ν_9 306; ν_{11} 475; ν_{12} 255. См. также РЖХим, 1958, 3539.

А. Мальцев

3546. Инфракрасный спектр и структура молекулы фосфористого ангидрида. Сидоров Т. А., Собо-

лев Н. Н., Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 6, 710—716

Получен ИК-спектр расплава фосфористого ангидрида (I) в области 2,5—24 μ. Из анализа ИК-спектра и спектра комб. расс. (Gerding H. и др. Rec. trav. chim., 1942, 61, 549) авторы делают вывод, что I состоит из молекул P_4O_6, имеющих симметрию T_d. Это согласуется с электронографич. исследованиями в парах I. Дано отнесение колебательных частот к типам симметрии. Е. Попов

3547. **Инфракрасный спектр и структура молекулы фосфорного ангидрида. Сидоров Т. А., Соболев Н. Н.,** Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 6, 717—723

В спец. вакуумной кювете получен ИК-спектр легколетучей модификации фосфорного ангидрида в области 2,5—24 μ. Показано, что ИК-спектр и спектр комб. расс. (H. Gerding и др. Rec.trav. chim., 1945, 64, 191) удовлетворительно согласуются с моделью молекулы P_4O_{10}, принадлежащей к группе симметрии T_d, что подтверждается рентгенографич. исследованиями. Дано отнесение колебательных частот к типам симметрии. Е. Попов

3548. **К спектрографическому изучению алюмогидрида лития. Д'Ор, Фюже** (Contribution à l'étude spectrographique de l'aluminohydrure de lithium. D'Or L., Fuger J.), Bull. Soc. roy. sci. Liège, 1956, 25, № 1, 14—26 (франц.)

Описаны методы приготовления, очистки и анализа $LiAlH_4$ (I). Получены ИК-спектры в области 3—15 μ твердого I, снятые для суспензии I в парафине и для таблеток прессованной смеси I с KBr. В области 15—35 μ полосы поглощения отсутствуют. В ИК-спектрах I и его эфирного р-ра наблюдены частоты (*см*$^{-1}$): F_2 704, 1647, 1782 и 764, 1740, а в спектрах комб. расс. 782 (E), 1832 (A_1) и 767 (F_2), 799 (E), 1743 (F_2), 1797 (A_1). Частоты 1647, 1782 *см*$^{-1}$ возникают вследствие снятия вырождения в поле решетки. ИК-спектры р-ров I в эфире при различных конц-иях одинаковы и не указывают на полимеризацию или взаимодействие I с эфиром. Образование комплексов $LiAlH_4$-эфир следует из того, что интенсивность линии 1153 *см*$^{-1}$ группы CO эфира уменьшается с увеличением конц-ии р-ров. М. Ковнер

3549. **Изучение гидроокисей меди и ванадила с помощью инфракрасной спектроскопии в области 300—4000 *см*$^{-1}$. Кабанн-Отт** (Étude par spectrographie infrarouge, entre 300 et 4000 *cm*$^{-1}$ des hydroxydes de cuivre et de vanadyle. Cabannes-Ott Christiane), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 24, 2825—2827 (франц.)

Для полученного автором соединения возможны 2 ф-лы: $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ и $VO(OH)_2$. Сделан вывод в пользу второй ф-лы, основанный на аналогии ИК-спектров: $VO(OH)_2$ (I) и $Cu(OH)_2$ (II). Получен также спектр $Cu(OD)_2$ (III). Предложено следующее объяснение отдельных частот I: 3529—3566 и 3276 *см*$^{-1}$, которые отнесены к вал. кол. свободных и связанных групп OH; 1675 = 792 + 860, 1620 *см*$^{-1}$ объяснены наличием примеси воды; 955 — вал. кол. VO; 860 и 915 — деф. кол. связанных OH; 792, 685 и 565 (спектр III) — δ_{OH} свободных OH и OD; 605 и 470 — неплоские колебания (γ_{OH}) связанных и свободных OH; 385 — γ_{OH} (своб.). Отмечается, что частоты γ_{OD} наблюдены впервые. Линии 400 и 520 не объяснены. I обладает свойством старения: через 2—3 месяца цвет становится зеленым вместо розового, а полосы вал. кол. OH 860, 792, 1675 исчезают. М. Ковнер

3550. **Интенсивности линий в инфракрасном спектре. Замечания к теории экспериментального метода. Морсильо, Фернандес-Бьярхе, Эрранс** (Intensidades en infrarrojo nota sobre la teoria del metodo experimental de medida. Morcillo J., Fernández Biarge J., Herranz J.), An. Real soc esp. fis. y quím., 1956, A52, № 9-10, 193—206 (исп.; рез. англ.)

Рассмотрена теория эксперим. метода определения абс. интенсивностей полос поглощения в ИК-спектре. Получены соотношения между абс. интегральной интенсивностью A, кажущимся интегральным поглощением B и относительной поглощенной энергией C. Показано, что при любой функции дисперсии $g(\nu,\nu')$ спектрометра справедливо неравенство $C < B < A$. В пределе при уменьшении толщины поглощающего слоя и давления $C \to B \to A$. Разбирается влияние давления и толщины щели прибора на величину B. Рассмотрен пример «треугольной» функции дисперсии $g(\nu,\nu')$. Е. Никитин

3551. **Изучение строения металлических сульфитов с помощью инфракрасных спектров. Роккиччоли** (Étude de la structure des sulfites métalliques par spectrographie d'absorption infrarouge. Rocchiccioli Claude, M-lle), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 22, 2704—2706 (франц.)

Описана методика приготовления и очистки следующих препаратов Na_2SO_3, K_2SO_3, $NaRSO_3$, $CaSO_3$, $SrSO_3$, $BaSO_3$, Ag_2SO_3, $CdSO_3$, $PbSO_3$, UO_2SO_3. Группа SO_3 образует правильную пирамиду и обладает симметрией C_{3v}. Три основных области в ИК-спектрах поглощения данных в-в 480, 630 и 930—1000 *см*$^{-1}$ соответствуют дважды вырожденному деформационному колебанию δ_{12}, деформационному колебанию δ_3 и валентным колебаниям ν_1 и ν_{23}. Вследствие взаимодействия колебаний молекул, входящих в ячейку кристалла, происходит снятие вырождения, поэтому число колебаний превышает 4. М. Ковнер

3552. **Инфракрасные спектры поглощения *о*-оксиазобензола и его внутрикомплексных соединений с металлами. Уэно** (Infrared absorption spectra of *o*-hydroxyazobenzene and its metal chelate compounds. Ueno Keihei), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3066—3068 (англ.)

Получены ИК-спектры *о*-оксиазобензола (I) и его внутрикомплексных соединений (ВС) с Cu, Ni и Co. В спектрах как ВС, так и I не обнаружено полосы вал. кол. OH, что объясняется образованием внутримолекулярной водородной связи в азоформе I. Частота вал. кол. C=O у I понижена до 1610 *см*$^{-1}$. При комплексообразовании эта полоса и полоса азогруппы (1418 *см*$^{-1}$) смещается в длинноволновую сторону; смещение наибольшее для Co и наименьшее для Cu, симбатно понижению устойчивости комплексов. Комплексообразование приводит также к исчезновению полос 1272 и 1283 *см*$^{-1}$, что подтверждает отнесение их к плоскому деф. кол. C—O—H. М. Дяткина

3553. **Инфракрасный спектр раствора йода в гексадейтеробензоле. Фергусон** (Infrared spectrum of hexadeuterobenzeneiodine solution. Ferguson E. E.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 1357—1358 (англ.)

Ранее, при исследовании р-ров J_2 или Br_2 в бензоле (I) было отмечено увеличение интенсивности полос 850 и 992 *см*$^{-1}$, запрещенных в ИК-спектре колебаний e_{1g} и a_{1g}, и высказано предположение, что снятие запрета на эти колебания происходит из-за понижения симметрии I до C_{6v} при комплексообразовании с J_2 или Br_2 (РЖХим, 1957, 29628). При исследовании ИК-спектра насыщ. р-ра J_2 в C_6D_6 найдено, что и в этом случае комплексообразование с йодом приводит к увеличению интенсивности полос тех же колебаний, имеющих в C_6D_6, соответственно, частоты 662

и 944 $см^{-1}$, что подтверждает высказанное ранее предположение. В. Алексанян

3554. Исследование изомерии некоторых соединений анилина по их спектрам в ближней инфракрасной области. Сообщение II. Быркэ-Гэлэцяну (Studiul izomeriei prin spectre de absorbţie în infraroşul apropiat al unor compusi ai anilinei. Nota II. Bîrcă-Gălăteanu D.), Comun. Acad. RPR, 1956, 6, № 6, 767—773 (рум.; рез. русск. франц.)

Для выяснения влияния природы и положения заместителя в бензольном ядре автор изучал ИК-спектры *о*, *м*- и *п*-нитроанилинов в области 1—3,7 μ и сопоставлял с ранее полученными им для изомеров хлоранилина (сообщение I, РЖХим, 1956, 38708). Показано, что спектры каждого изомера отличаются от остальных полосами поглощения при 4070 и 5002 $см^{-1}$ для мета-, 3172 и 3346 $см^{-1}$ для орто- и 3080 и 3108 $см^{-1}$ для пара- изомеров. Сравнение их расположения и увеличение частоты в каждой из них позволяет заключить, что основные полосы, обусловленные валентными колебаниями групп NH_2, или не смещаются, или смещаются незначительно в сторону более высоких частот по направлению орто-→ мета→ → пара-изомеров. В том же направлении смещается и большинство других полос, но в сторону более низких частот. Так как масса нитрозаместителя больше, чем хлоро-, то предполагается, что замещение атома водорода в бензольном ядре влияет незначительно на колебания групп NH_2, а влияние на колебания бензольного ядра растет с расстоянием заместителя от NH_2-группы и его массой. А. Аблов

3555. Связь между конформацией и инфракрасным поглощением в 1,2-галоидгидринах. Никкон (A relationship between conformation and infrared absorption in 1,2-halohydrins. Nickon Alex), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 1, 243—247 (англ.)

При помощи ИК-спектров поглощения исследовалось влияние атома галогена на частоты вал. кол. групп О—Н (3561—3623 $см^{-1}$) и С—ОН (990—1065 $см^{-1}$) алициклич. спиртов в р-ре CS_2. Были получены спектры следующих соединений и их галоидопроизводных в р-ре CS_2: 2β-холестанола; 3α,2β-хлорхолестанола; 3α,2β-бромхолестанола; 3β-холестанола; 2α,3β-хлорхолестанола; 2α,3β-бромхолестанола; 3α-холестанола; 2β,3α-хлорхолестанола; 2β,3α-бромхолестанола; 2α,3α-бромхолестанола, метил-3β-оксихоланата; метил-3β-окси-4β-бромхоланата; метиллитохолата; метил-4β-бромлитохолата; 3β-копростан-5β-диол-3-ацетата; 6α,3β-бромкопростан-5β-диол-3-ацетата; 3β-холестан-6β-диола; 5α,3β-хлорхолестан-6β-диол-3-ацетата; 3β-копростанола; 3β,5β,6α-дибромкопростанола; псевдопропина; 2β-бромпсевдопропина; циклогексанола; *транс*-2-хлорциклогексанола; *транс*-2-бромциклогексанола, *транс*-2-йодциклогексанола; инданола-1, *транс*-2-хлоринданола-1; *транс*-2-броминданола-1; *транс*-2-йодинданола-1; *цис*-2-хлоринданола-1. В молекулах с внутримолекулярной водородной связью частота вал. кол. О—Н понижается на 25—48 $см^{-1}$, С—ОН повышается на 13—25 $см^{-1}$. Для различных галоидопроизводных понижение валентных частот О—Н происходит в последовательности $J > Br > Cl$, а для повышения валентных частот С—ОН наблюдается обратная зависимость. Приведена таблица, где для 12 типов конфигураций конформации сопоставлены с частотами вал. кол. О—Н и С—ОН. Е. Покровский

3556. Исследование характеристического колебания карбонильной группы у некоторых кетонов и альдегидов с помощью инфракрасной спектроскопии. Депирё (Etude de la vibration caractéristique du groupe carbonyle de quelques cetones et de quelques aldéhydes par spectrométrie d'absorption infra-rouge. Depireux J.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, 66, № 3-4, 218—228 (франц.; рез. англ.)

С целью выяснения природы наблюдаемого расщепления частоты вал. кол. группы С=О в кетонах и альдегидах, получены ИК-спектры 23 соединений указанных классов (ацетона, дифенилацетона, ацетофенона, бутанона, циклогексанона, ацетальдегида, салицилового альдегида и др.) в области 1700 $см^{-1}$. Спектры изучались у в-в в твердом, жидком и газообразном состояниях. Для сравнения приведены также спектры комб. расс. Найдено, что в большинстве случаев в спектрах паров наблюдаются три частоты, напоминающие типичную картину колебательно-вращательной полосы с *PQR*-ветвями. Расстояние *P—R* для ацетона 22 $см^{-1}$ (1730, 1740, 1752 $см^{-1}$) соответствует теоретическому (24 $см^{-1}$), вычисленному из моментов инерции молекулы в этом предположении. Оказалось, что расстояние *P—R* уменьшается с увеличением массы молекул. Эти факты, а также совпадение частот комб. расс. с одной из частот триплета позволяют утверждать, что расщепление обусловлено взаимодействием колебательных и вращательных уровней. Ю. Егоров

3557. Об ультрафиолетовых и инфракрасных спектрах поглощения 2,2-динитропропан-1,3-диола. Экштейн, Урбанский, Собутка (On ultraviolet and infra-red absorption spectra og 2,2-dinitropropane-1,3-diol. Eckstein Z., Urbański T., Sobótka W.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3,5, № 6, 679—684 (англ.; рез. русск.)

2,2-динитро-1,3-пропандиол (I) в р-ре в этиловом спирте дает два максимума ~ 276 *мμ* и 363 *мμ*. Первый из них характерен для нитрогруппы. Второй, как мы полагаем, вызван двумя хромофорами (группами NO_2) в сочетании с двумя гидроксильными группами. Действительно, если гидроксильные группы связать, образуя производную 1,3-диоксана, то в спектре выступает только один максимум ~ 279 *мμ*. ИК-спектр I в суспензии в парафиновом масле не дает полосы, типичной для гидроксильной группы, а в р-ре в CCl_4 выступает только слабая полоса 3174 $см^{-1}$, что характерно для гидроксильных групп, связанных водородной связью. Считаем возможным существование форм, в которых обе гидроксильные группы связаны с нитрогруппой водородной связью. Для нитрогруппы найдены три полосы: в кристаллич. состоянии: 1587, 1568 и 1544 $см^{-1}$, а в р-ре в CCl_4 1568, 1562 и 1527 $см^{-1}$. Кажется вероятным, что первая из них принадлежит к свободной нитрогруппе, вторая — к «полусвязанной» нитрогруппе и третья — к «полностью связанной» нитрогруппе. Резюме авторов

3558. Инфракрасные спектры поглощения третичных этинилкарбинолов. Хейльман, Тренар, Глена (Absorption dans l'infrarouge d'éthynylcarbinols tertiaires. Heilmann René, Traynard Phylippe, Glénat René), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 25, 2953—2955 (франц.)

Дается краткий анализ ИК-спектров третичных спиртов вида $RR_1C(OH)—C{\equiv}CH$ (R и R_1 — CH_3, C_2H_5, *изо*- и *трет*- C_4H_9, C_6H_5). В области 3300—3450 $см^{-1}$ наблюдается полоса ОН (ассоц.), которая в р-ре смещается и обычно раздваивается (3450 и 3570 $см^{-1}$). Частота вал. кол. ν (СН) группы≡СН наблюдается в области 3260—3300 $см^{-1}$. Частота вал. кол. С≡С находится при 2100—2130 $см^{-1}$. В области 1700 $см^{-1}$ никаких характерных полос, на что указывалось в работе (Wotiz J. H. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 5055), не обнаружено. Ю. Егоров

3559. Тиазолы. III. Инфракрасные спектры метилтиазолов. Тауринс, Феньеш, Джонс (Thiazoles. III. Infrared spectra of menthylthiazoles. Tau-

rins Alfred, Fenyes J. G. E., Jones R. Norman), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 5, 423—427 (англ.)

В области 600—3600 *см*$^{-1}$ получены ИК-спектры поглощения жидких тиазола, 2-метил-, 4-метил-, 5-метил-, 2,4-диметил- и 2,5-диметилтиазола. Полосы поглощения в области 1340—930 *см*$^{-1}$ отнесены к скелетным колебаниям тиазольного кольца. Часть II см. РЖХим, 1957, 23058. Г. Батюков

3560. Спектроскопическое исследование красителей. III. Строение индантронов. Уайман (Spectroscopic studies on dyes. III. The structure of indanthrones. Wyman George M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 18, 4599—4604 (англ.)

Для выяснения причин некоторого несоответствия общепринятой структуры индантрона (I) и его поведения, исследованы спектры поглощения в области 400—800 *мμ* и ИК-спектры поглощения размолотых или спрессованных с KBr образцов: N-метил-(II), N,N′-диметил-(III), 3,3′-дибром-(IV) и 3,3′-дихлориндантронов (V), дейтерированного I, 1,2,2′,1′-антрахинонлазина и его 3,3′-дихлор- и 3,3′-дибромпроизводных. В спектрах отсутствуют частоты вал. кол. связи N—H. Наличие сильной полосы поглощения ~ **6,3 μ** указывает на присутствие вал. кол. связи C=N. Наблюдаемые факты совместимы лишь с диенольным строением **I** (**Iа** или **Iб**); при этом структура **Iа** предпочтительнее вследствие более низкого уровня потенциальной энергии, обусловленного возникновением водородной связи; возможно также образование резонансного гибрида **Iа → Iб** с преобладанием структуры **Iа**. **Iа** хорошо объясняет общеизвестную стойкость и глубокую окраску **I**. Подробное обсуждение структуры **Iа** дало возможность идентифицировать главные полосы поглощения **I—V**. Хотя различные твердые модификации **I** обладают несколько отличными спектрами поглощения в видимой области, их ИК-спектры тождественны; следовательно, причиной различия является не таутомерия, а полиморфизм. Для дейтерирования **I** р-р 20 *мг* **I** в 20 *мл* 5%-ного р-ра NaOD в D_2O нагревали до 60—65°, добавляли требуемое кол-во $NaHSO_3$ (перемешивание 5 мин.), затем пропускали сухой воздух (5 мин.). Степень дейтерирования ⩾ 35%. Часть II см. **РЖХим, 1957, 43719.** А. Сергеев

3561. Инфракрасные спектры поглощения NN′-дизамещенных ацетамидинов. Преворшек (Spectres d'absorption infrarouges d'acétamidines NN′-disubstituées. Prevoršek Dusan), C. r. Acad. sci., 1957, 244, N 21, 2599—2602 (франц.)

Изучены ИК-спектры в области 3600—650 *см*$^{-1}$ серии в-в $CH_3NRCNR'H$ (**I**) и $CH_3NRCNR'D$ (**II**), где R,R′ — бензольные или нафталиновые остатки. Полосы 3450 и 3380 *см*$^{-1}$ принадлежат валентным колебаниям ν(N—H) мономерных молекул в р-рах. В твердой фазе вместо них возникает ряд максимумов в области 3250-3100, что объясняется образованием водородных связей. Раздвоение частоты ν(N—H) объясняется, во-первых, тем, что вследствие резонанса с π-электронами атом азота изменяет гибридизацию с пирамидальной на плоскую и, во-вторых, наличием двух потенциальных минимумов для атома водорода, расположенных над и под плоскостью группы C—N—R′. Обе причины не могут иметь места, если R и R′ — алифатич. радикалы, и в спектре NN′-диэтилацетамида имеется только одна полоса ~ 3400 *см*$^{-1}$. В спектрах всех исследованных в-в типа **I** имеются 4 полосы 1540, 1440, 1330, 1220 *см*$^{-1}$. При переходе к **II** вместо полосы 1540 *см*$^{-1}$ возникает полоса 1400 *см*$^{-1}$, полосы 1440, 1330 *см*$^{-1}$ исчезают и возникает слабая полоса 1080 *см*$^{-1}$. Полоса 1220 *см*$^{-1}$ смещается в сторону больших частот. Эти 4 частоты относятся к δ(N—H) и возникают вследствие взаимодействия колебаний δ(N—H) с антисимметричным валентным колебанием группы N=C—N и с ν(N—R). При замещении H→ D, это взаимодействие исчезает. В спектре N-фенил-N′-*n*-изопропоксиацетамида имеются полосы валентных колебаний 3448 и 3378 и δ(N—H) 1562, 1410, 1345, 1230 группы H—N+—H. М. Ковнер

3562. Инфракрасный спектр остреастерола (халинастерола). Канман (The infrared spectrum of ostreasterol (chalinasterol). Cahnmann H. J.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1412—1414 (англ.)

Сопоставляются ИК-спектры поглощения двух стеролов: выделенного из ойстеров (*Crassostrea virginica*) — остреастерола (I), т. пл. 141,5—143°, и синтетич. халинастерола (II). Поскольку спектры **I** и **II** в области 2—15 μ оказались тождественными, то строению **I** может быть приписана форма — $\Delta^{5,22}$-кампестадиен-3β-ол. Неожиданным явилось отсутствие в ИК-спектрах **I** и **II** частоты **~970** *см*$^{-1}$, характерной для *транс*-конфигурации стероидов типа Δ^{22}. Автор утверждает, что это не может служить достаточно веским доказательством *цис*-строения **I** и **II** из-за возможных особенностей появлений частот в области 965—974 *см*$^{-1}$. Ю. Егоров

3563. Спектроскопическое изучение нитрозосоединений. Сообщение 1. Характеристические инфракрасные полосы нитрозосоединений. Люттке (Spektroskopische Untersuchungen an Nitrosoverbindungen. 1. Mitt. Die charakteristischen Infrarotbanden der monomeren Nitrosoverbindungen. Lüttke Wolfgang), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 2, 302—313 (нем.)

С целью выяснения вопроса о строении и природе сил связи в димерах нитрозосоединений исследованы ИК-спектры 12 алифатич. и 18 ароматич. C-нитрозосоединений в кристаллич. состоянии и в р-рах CS_2 и C_2Cl_4 в области 5000—400 *см*$^{-1}$, и определены характеристич. частоты группы CNO. У незамещенных мономерных алифатич. нитрозосоединений валентное колебание N—O находится в области 1540—1560 *см*$^{-1}$, замещение в α-положении заметно увеличивает эту частоту, замещение в β-положении оказывает на нее незначительное влияние. У ароматич. нитрозосоединений среднее значение ν(NO) = 1500 *см*$^{-1}$, влияние заместителей слабее, чем в α-замещенных алифатич. нитрозосоединениях. Валентное колебание группы C—N сильно связано с колебаниями остальной части молекулы и чаще всего проявляется в виде двух полос ~ 1100 и 760—860 *см*$^{-1}$. Деф. кол. группы CNO наблюдается в области 400—600 *см*$^{-1}$ и очень сильно зависит от остатка молекулы. При сравнении мономерных и димерных нитрозосоединений наблюдается резкое изменение спектра. Третичные алифатич. нитрозосоединения существуют в виде мономеров. Первичные и вторичные нитрозосоединения образуют очень стабильные димеры, при этом в спектрах полоса группы NO мономера значительно смещается в длинноволновую сторону. Так, у нитрозометана ν(NO) 1564 *см*$^{-1}$, а у *бис*-нитрозометана 1290 *см*$^{-1}$. У нитрозобензола ν(NO) 1517 *см*$^{-1}$, группе C—N отвечают два колебания: 1110 и 810 *см*$^{-1}$; в спектре димера исче-

зают эти полосы и появляется двойная полоса с максимумами при 1397 и 1408 *см*$^{-1}$. Сдвиг ν(NO) в среднем на 240 *см*$^{-1}$ при образовании димеров соответствует понижению кратности связи от **∼2 до ∼ 1,5**. Этим подтверждается, что молекулы связаны в димерах через группы NO. Б. Головнер

3564. Инфракрасные спектры некоторых одноосновных кислот. Кориш, Чапман (The infrared spectra of some monocarboxylic acids. Corish P. J., Chapman D.), J. Chem. Soc., 1957, April, 1746—1751 (англ.)

Получены ИК-спектры ряда нормальных одноосновных к-т от уксусной до ундекановой в жидком и кристаллич. состояниях в области 3500—670 *см*$^{-1}$. Произведено следующее отнесение ряда полос поглощения (*см*$^{-1}$): ∼ 1725 ν(C=O), ∼ 1300 ν(C—O), 935 δ (неплоск.) (OH) и 680 — деформ. угла O=C—O. Сделан вывод, что все исследованные к-ты в твердом и жидком состояниях димеризованы. При кристаллизации значительно возрастает четкость спектра и увеличивается интенсивность некоторых полос, связанных с карбоксильной группой; наблюдается небольшой сдвиг ν(C=O) в длинноволновую сторону и появление дополнительной полосы в области валентных колебаний OH (2500—3000 *см*$^{-1}$). В спектрах к-т с четным и нечетным числом атомов углерода наблюдается различие в положении полос поглощения ∼ 680 и ∼ 1300 *см*$^{-1}$, обусловленное их различной кристаллич. структурой. На основании изменений в спектре каприновой к-ты в зависимости от т-ры (от 24 до —186°) сделан вывод о существовании полиморфных кристаллич. форм этой к-ты. Б. Головнер

3565. Инфракрасные спектры дезоксинуфаридина и родственных соединений. Нарисада (Desoxynupharidine 及び關連化合物の赤外線吸收スペクトル。成定昌幸), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, **1957, 77,** № 3, 321—323 (японск.; рез. англ.)

Из ИК-спектров поглощения принято наличие фуранового кольца в дезоксинуфаридине (по полосам 3135, 1499 и 874 *см*$^{-1}$) и тетрагидрофуранового кольца в продуктах распада тетрагидродезоксинуфаридина (по полосам около 1060 и 905 *см*$^{-1}$). Резюме автора

3566. Золоновый красный и его комплексное соединение с серебром. Сватос, Голденсон (Zolon red and the zolon redsilver complex. Svatos George F., Goldenson Jerome), J. Organ. Chem., 1956, **21,** № 10, 1171—1173 (англ.)

Исследованы видимые и ИК-спектры поглощения золонового синего (I), золонового красного (II) и комплексного соединения II и Ag^+ (III); I и II изомерны друг другу. Обсуждаются вопросы их строения в связи с различием ИК-спектров и приведены наиболее вероятные структурные ф-лы I и II. I и II получены ранее описанным способом (РЖХим, 1955, 52134). III получен приливанием р-ра 0,085 *г* $AgNO_3$ в 50 *мл* воды к р-ру 0,2 *г* II в 200 *мл* CH_3OH (50°; охлаждение в темноте), выход 99%, синий порошок. Методом непрерывных изменений (Job. P., Ann. chim., 1928, [10] 9, 113) показано, что Ag^+ и II входят в III в отношении 1 : 1. II является хорошим р-ром для Ag^+. А. Сергеев

3567. Изменение инфракрасных спектров стероидов в бромистом калии. Робертс (Alteration of infrared spectra of steroids in potassium bromide. Roberts Glyn), Analyt. Chem., 1957, **29,** № 6, 911—916 (англ.)

Исследована зависимость воспроизводимости и качества ИК-спектров полиоксистероидов, прессованных с KBr, от способа смешивания в-в с KBr, т-ры продолжительности хранения прессованных дисков и качества KBr. Сделаны следующие выводы: 1. Энергичная и продолжительная обработка стероидов с KBr в механич. мельнице перед прессованием приводит к размыванию полос в ИК-спектрах этих стероидов. Изменение в ИК-спектрах больше при меньшей конц-ии стероидов. Ручное смешивание в ступке дает спектры, идентичные со спектрами, полученными при съемке стероидов в вазелиновом масле. 2. При нагревании до 100—110° дисков из порошков, обработанных на мельнице в течение нескольких минут, ИК-полосы становятся более резкими. 3. При хранении дисков «ручной обработки» не происходит каких-либо заметных изменений в их спектрах. При хранении дисков «механической обработки» их спектры переходят в спектры дисков «ручной обработки». 4. В ИК-спектрах KBr, механически обработанного, имеются полосы 3400 *м* и 1635 *см*$^{-1}$. При ручной обработке KBr эти полосы значительно слабее. А. Васильев

3568. Исследование насыщенных линейных и разветвленных жирных кислот при помощи инфракрасной спектрофотометрии. Венцель, Шидт, Брёйш (Infrarot-spektrophotometrische Untersuchung gesättigter linearer und verzweigter Fettsäuren. Wenzel Franz, Schiedt Ulrich, Breusch Friedrich L.), Z. Naturforsch., 1957, **12b,** № 2, 71—85 (нем.)

Получены ИК-спектры поглощения 104 разветвленных и неразветвленных жирных к-т в жидком состоянии, прессованных с KBr и в р-ре CS_2. Определен ряд ключевых полос поглощения, положение максимумов которых зависит в неразветвленных молекулах от числа (n) атомов C, а в разветвленных молекулах от чисел (x, y) CH_2-групп в радикалах, связанных с C-атомом, представляющим место разветвления. Для определения n в бариевых солях линейных жирных к-т с $n = 6—18$ можно использовать смещение полос поглощения (в μ) при изменении числа атомов C при $n = 6$ (в скобках при $n = 18$); 7,47 (8,15); 8,16 (8,42); 9,03 (8,98); 9,92 (9,05); 11,75 (13,71); 13,75 (13,93). В спектрах нормальных жирных к-т с $n = 7—22$ ключевые полосы поглощения находятся при $n = 7$ (в скобках $n = 22$): 8,01 (8,37); 8,34 (8,47); 8,92 (8,94); 9,66 (9,04); 12,50 (12,42); 13,45 (12,78); 13,83 (13,09). В разветвленных жирных к-тах для определения x, y и 7 типов разветвленности используются. главным образом 2 области колебательных частот при 7 и 8,5—10 μ. В симметричных диалкилуксусных к-тах с $x = y$ для $x = 8—14$ ключевые полосы поглощения расположены при $x = 8$ (в скобках $x = 14$) у 7,71 (8,02), 8,07 (8,25), 8,22 (8,39), 8,77 (8,81), 9,21 (9,05), 12,32 (13,55), 12,95 (13,93), 13,52 (13,89). Для асимметричных диалкилуксусных к-т с $x \neq y$ при $x = 8—15$ и $y = 3—9$ по расстоянию между полосами при 9 μ можно определять x и y с погрешностью ±1, а также, в отдельных случаях, можно использовать дополнительно полосы 12,2—12,85 μ. Симметричные диалкилоксиуксусные к-ты с $x = 5—17$ различаются по полосам (при $x = 5$, в скобках при $x = 17$): *A* 8,05 (8,43), 8,33 (8,51), 8,57 (8,60); *B* 8,84 (8,86); *C* 9,26 (8,95), 9,50 ($x = 7$) (9,19) и разности *A—C*, изменяющейся от 1,21 μ при $x = 5$ до 0,52 μ для $x = 17$ и *B—C* от 0,42 до 0,09 μ соответственно. Полосы 2-окси-2-метилжирных к-т при $x = 9$, 11, 13 и 14 смещаются с ростом x от 9 до 14 от $B = 9{,}08$ до 8,99 μ и $C = 9{,}43$ до 9,24 μ с изменением *B—C* от 0,35 μ при $x = 9$ до 0,25 μ при $x = 14$. Спектры 3-окси-3-алкилжирных к-т с $x = y = 33—119$ (кроме 4, 5, 6 и 10) и с $x = 9—15$ и $y = 1—8$ различаются по *A—B* только при $y + 1 < 4$. Для жирных к-т были проведены определения числа последовательно расположенных групп CH_2 по полосе поглощения р-ров с CS_2 при 13,86 μ и соотношение групп $CH_3 : CH_2$ по интегральным интенсивностям полос деф.

кол. групп CH_2 при 6,8—6,9 μ и групп CH_3 при 7,25 μ. Отклонения для соотношения коэф. поглощения групп CH_3 и CH_2 для различных типов разветвлений к-т достигают ±30%. Определенные соотношения $CH_3 : CH_2$ иногда отличаются от теоретич. на ±10%. Изучена полоса поглощения полносимметричных колебаний группы C=O при 5,75—5,95 μ. Е. Покровский

3569. **Спектры в инфракрасной и ультрафиолетовой области спектра некоторых растительных масел.** **Венков, Быркэ-Гэлэцяну, Георгицэ-Оанча** (Spectrele de absorbţie în infraroşu şi ultraviolet ale unor uleiuri vegetale. Vencov Şt., Bîrcă-Gălăţeanu D., Gheorghită-Oancea C.), Bul. stiinţ. Acad. R.P.R. Sec. mat. şi fiz., 1956, 8, № 2, 391—404 (рум.; рез. русск., франц.)

Исследованы ИК- и УФ-спектры поглощения касторового (I), подсолнечного (II) и льняного (III) масел в природном состоянии. Различие в спектрах I—III наблюдается лишь в интенсивности отдельных полос. Полосы 3,5 и 3,42 μ отнесены к вал. кол. групп-CH_2, 3,32 μ — к обертону деф. кол. CH_2, 1,9 μ 3 ν (C=C), 1,72 и 1,75 μ симм. и несимм. 2 ν (CH_2), 1,4 μ 3 ν (C—C). На последнюю полосу в спектре I налагается обертон ν (OH). В области 3,7—14 μ отмечается полоса 5,87 μ ν (C=O), 8,1 и 8,6 μ ν (C—O). УФ-спектры исследовались в циклогексане. Наблюдались две полосы 2340 и 2700 A, вторая полоса менее интенсивна. Появление полосы 2700 A может быть объяснено изомеризацией кратных связей в цепочке линолиновой к-ты, появлением сопряженных связей C=C. Интенсивность этой полосы была минимальной у I ($\lg \varepsilon = 0{,}210$) и максимальной у III ($\lg \varepsilon = 1{,}090$). Эти данные согласуются с данными хим. работ и позволяют судить о числе сопряженных связей в маслах. Также исследовался УФ-спектр III в трех видах (невареный, вареный и беленый). Сопряжение наблюдалось лишь в образце «вареном». Ю. Егоров

3570. **Инфракрасный спектр и спектр комбинационного рассеяния диазинов.** **Лорд, Марстон, Миллер** (Infra-red and raman spectra of the diazines. Lord R. C., Marston A. L., Miller Foil A.), Spectrochim. acta, 1957, 9, № 2, 113—125 (англ.)

Получены спектры комб. расс. и ИК-спектры пиразина (I), пиримидина (II), пиридазина (III). Приводятся кривые поглощения в области 300—3500 *см*$^{-1}$ и составлены таблицы всех наблюденных частот и интенсивностей. В некоторых случаях указаны свойства поляризации. Все наблюденные частоты интерпретированы как составные или основные частоты. Последние отнесены к представлениям групп D_{2h} для I и C_{2v} для II и III: I — A_g 609, 1015, 1232, 1584, 3060; B_{2g} 516, 1118, 1523, 3045; B_{1u} 1022, 1067, 1490, 3066; B_{3u} 1148, 1342, 1418, 3066; B_{1g} 753; B_{3g} 641, 703; A_u 340, 950; B_{2u} 417, 804; II — A_1 624, 991, 1066, 1141, 1467, 3001, 3048, 3083; B_1 567, 1021, 1161, 1227, 1371, 1402, 1570, 3095; A_2 394, 870; B_2 344, 679, 722, 806, 980; III — A_1 619, 964, 1063, 1160, 1283, 1414, 1572, 3043, 3063; B_1 664, 1009, 1052, 1239, 1444, 1565, 3043, 3075; A_2 421, 751, 863, 936; B_2 370, 696, 760. Перечисленные частоты сопоставлены с частотами бензола, дейтеробензолов и дейтеропиридинов. М. Ковнер

3571. **Исследования в области сопряженных систем. LXXIII. К вопросу о порядке присоединения брома к винилацетилену.** **Петров А. А., Семенов Г. И., Сопов Н. П.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 4, 928—933

Исследованы ИК-спектры 1- и 2-бромбутадиена-1,3, 1,2-дибромбутадиена-1,3, 4-хлорбутадиена-1,2 и двух главных фракций дибромидов винилацетилена. Показано, что в результате действия брома на винилацетилен образуются все 3 возможных дибромида с преобладанием алленового (I) и 1,3-диенового (II). Это подтверждает выводы, сделанные ранее на основе хим. данных (Петров А. А. и др. Ж. общ. химии, 1950, 20, 708). С понижением т-ры при бромировании винилацетилена увеличивается содержание в смеси I за счет II. В результате сравнения ИК-спектров 1-бром-, 2-бром- и 1,2-дибромбутидиенов-1,3 выявлено характерное смещение частот вал. кол. кратных связей в длинноволновую область за счет сопряжения с атомом Br. Часть LXXII, РЖХим, 1957, 68750. И. Качкурова

3572. **Комбинационное рассеяние двухкомпонентными силикатными стеклами и их строение.** **Бобович Я. С., Тулуб Т. П.**, Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 2, 174—185

Изучены частоты, интенсивности и деполяризации в спектрах комб. расс. (возбуждаемых мощной спиральной ртутной лампой низкого давления и регистрируемых фотоэлектрич. методом) двухкомпонентных натриево- и калиевосиликатных стекол, метасиликата свинца и плавленого кварца. В спектрах образцов, бедных щелочью, наблюдено сплошное комбинационное рассеяние, близкое к возбуждающей линии. Для натриевосиликатных стекол даны кривые зависимости частот от процентного содержания SiO_2 и отношения интенсивностей некоторых линий от состава. Приведены поляризационные спектры плавленого кварца, некоторых натриевосиликатных стекол и метасиликата натрия, причем наблюдены большие отличия, свидетельствующие о резкой разнице в строении стекол и кварца. Сделано подтвержденное расчетом предположение, что двухкомпонентные силикатные стекла представляют собой кварцеподобные островки, перемежающиеся с цепочечными образованиями из тетраэдров SiO_4. Составлены вековые ур-ния для частот колебаний бесконечной цепочки. По частотам 1170 (A_1) и 696 (A_2) определены силовые постоянные связей Si—O (своб.) и Si—O (связ.) равные (10^5 *дин/см*) 7,33 и 3,79. Вычисленные с этими постоянными частоты A_1 и B_2 хорошо совпадают с наблюденными (1170, 1090, 525 A_1, 945 B_2). Первые три поляризованы. Частоты B_1 не определены. Дан обзор литературы. Библ. 32 назв. М. Ковнер

3573. **Спектры комбинационного рассеяния галогенидов моно- и диметиларсинов.** **Ван-дер-Келен, Герман** (Les spectres Raman des halogénures de la mono- et de la diméthyl-arsine. Van der Kelen G. P., Herman M. A.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, 65, № 3-4, 350—361 (франц.; рез. англ.)

Согласно электронографич. данным (Skinner H. A., Sutton L. E., Trans. Faraday Soc., 1944, 40, 164—184), в рядах $(CH_3)_2AsX$, CH_3AsX_2, AsX_3(X—Cl, Br, J) происходит последовательное сокращение длин связей As—X. По теории этих авторов, оно объясняется тем, что с увеличением числа присоединенных к атому As атомов Cl возрастает его положительный заряд. Одновременно возрастают отрицательный заряд присоединенного атома Cl и силы притяжения между As и Cl. С целью проверки описанных фактов и теории изучены спектры комб. расс. $(CH_3)_2AsX$ и CH_3AsX_2 (X—Cl, Br, J). Описана методика измерений. Табулированы частоты, интенсивности и деполяризации. Интерпретация спектров и отнесение частот к колебаниям групп AsX_2 и $> AsCH_3$ выполнены на основе C_s-модели молекул. При этом также использованы в целях сравнения частоты $As(CH_3)_3$, $AsCl_3$, $AsBr_3$. Сравнение частот валентных колебаний As—Cl в ряду $(CH_3)_2AsCl$, CH_3AsCl_2 подтверждает сокращение длин и увеличение силовых постоянных связей As—Cl, в согласии с теорией. Небольшое сокращение связей As—C в ряду $As(CH_3)_3$, $(CH_3)_2AsCl$, CH_3AsCl_2 компенсируется утя-

желением масс. Последний фактор определяет изменчивость частот деформационных колебаний. М. Ковнер

3574. **Исследование спектров комбинационного рассеяния системы пиридин — двуокись серы. II. Исследование контуров линий и их температурной зависимости. III. Применение модели водородной связи.** Трамер (Investigation of the pyridine-sulphur dioxide system by Raman spectroscopy. II. Investigation of the contours of the lines and their dependence on temperature. III. Application of the hydrogen bond model. Tramer A.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 5, 501—508; 509—512 (англ.; рез. русск.)

II. Исследованы частота, ширина и интегральные интенсивности сильных линий пиридина (I) и двуокиси серы (II) в чистых в-вах и их смеси в зависимости от состава смеси и т-ры. Линии 1006 и 3073 *см*$^{-1}$ I, связанного в комплекс, значительно расширены по сравнению с линиями свободной молекулы. Повышение т-ры приводит к дальнейшему расширению и изменению частоты линии 1006 *см*$^{-1}$. В связанных молекулах II вместо узкой линии ν_1 наблюдается широкая полоса ν_1^*, лишенная тонкой структуры. При высоких т-рах полоса становится значительно более узкой, асимметричной и частота ее растет. Возможность присутствия других комплексов, кроме $C_5H_5N \cdot SO_2$, (III) исключена. Действие Ван-дер-Ваальсовых сил между молекулами комплекса не объясняет вполне влияния т-ры и конц-ии р-ра на контуры линий. На основе сравнения интенсивностей линий свободных и связанных молекул определяются константа равновесия при различных т-рах и теплота образования комплекса (ΔH 6 *ккал/моль*).

III. Автор делает попытку объяснить присутствие полосы $\nu_1^* = 1132$ *см*$^{-1}$ I в спектре комплекса III. С этой целью построена модель, основанная на модели водородной связи Степанова. В модели не применяется предположение о предиссоциационном характере возбужденного колебательного уровня. Полоса рассматривается как сумма переходов между различными уровнями вал. кол. межмолекулярной связи N...S. Эти уровни расширены вследствие наложения межмолекулярных деформационных колебаний (заторможенных вращений составных молекул). Сравнение эксперим. и вычисленного контура полосы ν_1^* показывает качеств. сходство формы кривых и ее температурной зависимости. Часть I см. РЖХим, 1957, 56807. Резюме автора

3575. **Спектры комбинационного рассеяния гетероциклических соединений. III.** **Акишин П. А., Рамбиди Н. Г., Юрьев Ю. К.,** Вестн. Моск. ун-та, 1956, № 5, 61—67

Получены спектры комб. расс. десяти серусодержащих гетероциклов: триметиленсульфида, тиофена, 2- и 3-метилтетрагидротиофенов, 2,2-, 3,3-, 2,5-, 3,4- и 2,4-диметилтетрагидротиофенов и тетрагидротиопирана. Интенсивности линий измерены фотометрически в единой объективной шкале. Показана характеристичность дифференциальной интенсивности полос вал. кол. связи C—S. Исключением является интенсивность частот ν(C—S) в спектре 3,3-диметилтетрагидротиофена, которая завышена на 20%. Этот факт объясняется возможным взаимодействием частот ν(C—S) и полносимметричных колебаний группы с четвертичным атомом C. Отмечается понижение интенсивности полос ν (C—S) в соединениях, имеющих сопряжение связей C—S и C=C, напр., в Δ^2-дигидротиопиране и тиофене. Часть II см. РЖХим, 1956, 53677. Ю. Егоров

3576. **Возбуждение линейных молекул давлением постороннего газа.** **Перкинс, Бушкевич, Киффер** (Foreign gas pressure broadening of linear molecules. Perkins Kenneth L., Bushkovitch A. V., Kieffer L. J.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 779—781 (англ.)

Теория Андерсона (Anderson P. W., Phys. Rev., 1949, 76, 647) применяется для изучения неупругих столкновений линейных полярных молекул с «чужими» молекулами следующих 3 типов: одноатомными, линейными неполярными и линейными полярными. Столкновения возбуждают квантовые переходы линейных молекул основного газа с изменением квантового числа полного мол. углового момента. Рассчитывается эффективный диаметр столкновения $r_e = (\sigma/\pi)^{1/2}$, где σ — полное поперечное сечение. Полученные ф-лы применяются для численных расчетов r_e для перехода $I = 1 \rightarrow 2$ молекул OCS, взаимодействующих с He, O_2 и N_2O. Результаты, равные соответственно 3,22, 5,41 и 7,41 A, находятся в хорошем согласии с экспериментом (РЖХим, 1955, 13415). Э. Фрадкин

3577. **Спектры комбинационного рассеяния газов при большом разрешении. VIII. Вращательные спектры ацетилена, диацетилена, диацетилена-d_2 и диметилацетилена.** **Калломон, Стойчев** (High resolution Raman spectroscopy of gases. VIII. Rotational spectra of acetylene, diacetylene, diacetylene-d_2, and dimethylacetylene. Callomon J. H., Stoicheff B. P.), Canad. J. Phys., 1957, 35, № 4, 373—382 (англ.)

На спектрографе с дифракционной решеткой получены чисто вращательные спектры комб. расс. C_2H_2 (I), C_4H_2 (II), C_4D_2 (III) и C_4H_6 (IV). Графически найдены следующие вращательные постоянные (*см*$^{-1}$): B_0 I 1,1769, II 0,14689, III 0,12767, IV 0,1122; D_0 I $1{,}9 \cdot 10^{-6}$, II $3{,}2 \cdot 10^{-8}$, III $2{,}3 \cdot 10^{-8}$, IV $1{,}3 \cdot 10^{-8}$. Анализируя имеющиеся и полученные данные по вращательным спектрам I и его дейтерозамещенных, авторы нашли, что эффективная длина связи r_0 (C—H) несколько больше равновесного межъядерного расстояния r_e (C—H), и, принимая среднее значение разности r_0 (C—H) — r_0 (C—D) = 0,002 A, получили r_0 (C≡C) $1{,}206_7$ и r_0 (C—H) 1,061 A. Из данных для II и III следует, что r_0 (C—H) в II короче, чем в I и цианацетилене и равна 1,046 ± 0,009 A; длина центральной связи C—C в II составляет 1,376 ± 0,002 A. Из сравнения момента инерции молекулы IV, вычисленного из B_0, с моментом инерции, рассчитанным по данным микроволнового спектра метилацетилена, следует, что по крайней мере одна из связей C—C в молекуле IV длиннее, чем у метилацетилена. Часть VII см. РЖХим, 1957, 33587. Г. Батюков

3578. **Микроволновые спектры и структура молекул 1,1,1-трифторэтана и его моно-, ди- и тридейтеропроизводных.** **Эджелл, Миллер, Эйми** (The microwave spectra and molecular structure of 1,1,1-trifluoroethane and its mono-, di- and trideutero derivatives. Edgell Walter F., Miller George B., Amy Jonathan W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2391—2393 (англ.)

С помощью спектрометра со штарковской модуляцией исследованы спектры CF_3CH_3 (I), CF_3CH_2D (II), CF_3CHD_2 (III) и CF_3CD_3 (IV) в диапазоне 17—30 *кМгц*. Наблюдались частоты переходов *R*-ветви $J = 1 \rightarrow 2$ и $J = 2 \rightarrow 3$ и частоты крутильных колебаний, а в случае асимметричных молекул — также полосы переходов *Q*-ветви, соответствующие $J \geqslant 9$, идентификация которых не производилась. Определены значения вращательных постоянных. Найденные из эксперимента моменты инерции (в *гсм*$^2 \cdot 10^{40}$): I $I_b = 161{,}812$; IV $I_b = 182{,}177$; II $I_a = 151{,}3$, $I_b = 168{,}618$, $I_c = 169{,}601$; III $I_a = 155{,}1$, $I_b = 174{,}634$, $I_c = 176{,}900$ — имеют ошибку $\pm 0{,}007$ (кроме значений I_a, точность которых $\pm 6{,}8$). Получены значения межатомных расстояний (в A): C—C 1,530±0,005; C—F 1,335±0,005; CH 1,085±0,008; и углов: ∠CCF

111°02′±17′; ∠CCH 108°19′±35′, находящиеся в хорошем согласии с электронографич. данными. При расчете предполагалась независимость структуры молекул от изотопич. замещения. Т. Бирштейн

3579. **Парамагнитный резонанс свободных радикалов. Френкел** (Paramagnetic resonance of free radicals. Fraenkel George K.), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1957, 67, № 9, 546—567. Discuss., 567—569 (англ.)

3580. **Применение парамагнитного резонанса для изучения реакций свободных радикалов. Тркал** (Užití paramagnetické resonance ke studiu reakcí volných radikálů. Trkal Viktor), Českosl. časop. fys., 1957, 7, № 4, 453—455 (чешск.)

Эффект парамагнитного резонанса α,α′-дифенил-β-тринитрофенилгидразила (I) в твердой фазе является устойчивым в области т-р от —36° до +115°, а в р-ре *м*-ксилола до 90°. Это было использовано для изучения термич. распада азобутиронитрила (II) и перекиси бензоила (III). Р-цию между I и свободными радикалами, образующимися при распаде II или III, можно наблюдать с 70°. Она проявляется в изменении первоначального фиолетового цвета р-ра на желто-коричневый. Хим. анализ смеси произведен не был. П. Дриеновский

3581. **Магнитный резонанс ядерного спина. Бурген** (Magnetisk kjernespinn-resonanş. Borgen O.), Tidsskr. kjemi, bergves. og metallurgi, 1957, 17, № 5, 68—72 (норв.)

Изложение основных понятий. А. М.

3582. **Структурные исследования с помощью ядерного квадрупольного резонанса. I. (Определение симметрии кристаллов). Симомура** (Structural investigation by means of nuclear quadrupole resonance. I. (Determination of crystal symmetry). Shimomura Kenji), J. Phys. Soc., Japan, 1957, 12, № 6, 652—657 (англ.)

3583. **Дипольные силы между макромолекулами. Кроупа** (Dipólové síly mezi makromolekulami. Kroupa František), Českosl. časop. fys., 1957, 7, № 3, 314—315 (чешск.)

На основании эксперим. данных Герчика (Herčik, Problém bakteriofága, Naklad. ČSAV, Praha, 1953) при помощи методов теории упругости произведена оценка дипольного момента *p*, энергии связи и силы взаимодействия между макромолекулами. Если рассматривать молекулу как точечные заряды, то $p \approx 660$ *D*, а энергия связи 0,05 *эв*. Если молекула рассматривается как шар конечных размеров, $p = 340$ *D*. П. Д.

3584. **Вычисление производных дипольного момента по инфракрасным спектрам отражения или спектрам комбинационного рассеяния кристаллов. Хаас, Хорниг** (Calculation of dipole derivatives from infrared reflection spectra or Raman spectra of crystals. Haas C., Hornig D. F.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 3, 707 (англ.)

Величину $\partial\mu / \partial Q$ для кристаллов предлагается вычислять по данным спектра отражения в ИК-области или спектра комб. расс., используя ф-лу $\partial\mu / \partial Q = \pm 3\,[\pi n_0^2 (\nu_l^2 - \nu_t^2) / N]^{1/2} (n_0^2 + 2)$, где N — число осцилляторов в 1 *см*³, ν_t и ν_l — низко- и высокочастотная границы ИК-полосы отражения. Для куб. кристаллов спектр комб. расс. колебания, активного и в поглощении дает две линии — для продольной (ν_l) и поперечной волны (ν_t). Зная величины ν_l и ν_t, различие между которыми обусловлено диполь-дипольным взаимодействием, можно по этой же ф-ле вычислить $\partial\mu / \partial Q$. Предложенным методом по литературным данным для ν_l и ν_t вычислены $\partial\mu / \partial Q$ для 8 основных и куб. кристаллов. Л. Розенштейн

3585. **Рефрактометрическое исследование азометиновой связи в шиффовых основаниях. Хиреш, Янчо** (Refraktometrische Untersuchung der Azomethin-Bindung in Schiff-Basen. Hires J., Jancsó H.), Acta phys. et chem. Szeged, 1956, 2, № 1—4, 95—100 (нем.)

Определены мол. рефракции *R* 33 алифатич. и ароматич. шиффовых оснований $R_1CH=N-R_2$ (R_1 и R_2 = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, *изо*-C_3H_6, C_6H_5, ClC_6H_4 и др. и в разных комбинациях) и вычислены экзальтации рефракции ΔR, *R* и средние поляризуемости $\bar{\alpha}$ связи —N=C— в этих соединениях. Результаты показали, что $\bar{\alpha}$ растет с увеличением длины цепочки алкильного радикала в пределах $\bar{\alpha} = 1{,}525\cdot10^{-24} - 1{,}892\cdot10^{-24}$). Присутствие двойной связи в радикале не оказывает существенного влияния на $\bar{\alpha}$. В случае фенил- и бензаль-радикалов $\bar{\alpha}$ заметно возрастает ($\bar{\alpha} = 2{,}15\cdot10^{-24} - 4{,}63\cdot10^{-24}$). Полученные значения ΔR показывают, что среднее значение $\Delta R \approx 1{,}20$ *см*³ правильно только для алифатич. шиффовых оснований. В случае ароматич. соединений ΔR колеблется в широких пределах (0,99—6,94 *см*³). В. Казакова

3586. **Дисперсия бромистого водорода в инфракрасной области. Шурин, Роллефсон** (Infrared dispersion of hydrogen bromide. Schurin Bertram, Rollefson R.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 1089—1091 (англ.)

Измерен показатель преломления газообразного HBr в области 1—10 μ. Полученные, а также имеющиеся в литературе данные о дисперсии HBr в видимой и ближней УФ-областях использованы для определения дипольного момента HBr (0,82 ± 0,04) *D* и его производного по нормальной координате (0,48 ± 0,04) · 10^8 *D*/A. В. Алексанян

3587. **Теория деполяризации света, рассеянного плотной средой. Баккингем, Стивен** (A theory of the depolarization of light scattered by a dense medium. Buckingham A. D., Stephen M. J.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 7, 884—893 (англ.)

Развивается общая теория деполяризации света при релеевском рассеянии. Индуцированный дипольный момент молекулы разлагается в ряд по компонентам действующего электрич. поля $m_\alpha = \mu_\alpha + a_{\alpha\beta}E_\beta + {}^1/_2\beta_{\alpha\beta\gamma}E_\beta E_\gamma + {}^1/_6\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}E_\beta E_\gamma E_\delta + \ldots$(1). Поле E складывается из поля световой волны и поля всех остальных молекул среды. Полное поле рассеянной световой волны получается в результате наложения полей, создаваемых всеми колеблющимися мол. диполями. Выведены ф-лы для коэф. деполяризации в случаях поляризованного и естественного падающего света $\varrho = 3A/(4A + B)$; $\varrho' = 6A/(7A + B)$ (2), *A*, *B* зависят от компонента тензоров поляризуемости α и сверхполяризуемости β, γ, входящих в (1), и от разностей фаз между световыми волнами, рассеянными различными молекулами. Табулированы числа различных компонент тензоров α, β, γ для 34 групп симметрии. Для идеальных газов из (2) следуют обычные ф-лы. ϱ и ϱ′ реальных газов разлагаются в ряды по степеням мол. объема. Для плотных жидкостей со сферич. молекулами *A* и *B* выражаются через радиальную функцию распределения молекул *g*, определяемую из рентгенографич. данных, α и коэф. сжимаемости *K*. Для жидкого аргона при —188,8° функция *g* известна, α = 1,63 A, $K = 1{,}8\cdot10^{-10}$ *см*²/*дн*, ϱ = 0,12. ϱ тетраэдрич. молекул зависит от α, β_{123}, *K*, *g* и от среднего квадрата электрич. поля $\overline{F^2}$, действующего на молекулу. $\overline{F^2}$ метана определяется из условия равенства величины — $^1/_2\,Na\overline{F^2}$ изменению внутренней энергии при испарении и равно $1\cdot10^{11}$ эл.-ст. ед., α = 2,4 A³. С помощью квантовомеханич. теории возмущений найдено значение $\beta = 0{,}21\cdot10^{-30}$ эл.-ст. ед. При вычислении ϱ для полярных жидкостей использована ф-ла Онзагера,

определяющая внутреннее поле. В этом случае *A, B* зависят от показателя преломления, диэлектрич. постоянной, дипольного момента и продольных и поперечных поляризуемостей $\alpha_{\parallel}, \alpha_{\perp}, \beta_{\parallel}, \beta_{\perp}$. Расчёт для хлороформа показывает, что $\beta_{\parallel}, \beta_{\perp}$ существенно влияют на ϱ. Выведены ф-лы, определяющие *A, B* для неполярных анизотропных молекул. Для CS_2 $\alpha_{\parallel} = 12{,}1$ A^3, $\alpha_{\perp} = 6{,}04$ A^3, $K = 66 \cdot 10^{-6}$ *атм*$^{-1}$, $\gamma = 0$, $\varrho = 0{,}49$. По указанному выше значению β_{123} вычислен октупольный момент молекулы CH_4:—$1{,}1 \cdot 10^{-34}$эл.-ст.ед.

М. Ковнер

3588. Об особом механическом действии поляризованного света. Тейтель (Über eine besondere mechanische Wirkung des polarisierten Lichts. Teitel A. A.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 13, 370—371 (нем.)

После высыхания р-ра конго красного, хризофенина или бензопурпурина на объективном стекле образуется изотропная пленка. При облучении ее поляризованным светом она делается двулучепреломляющей; при увлажнении двулучепреломление исчезает. Явление наблюдается и при облучении поляризованным светом, отфильтрованным через р-р красителя, т. е. оно не связано с поглощением в полосах, обусловливающих окраску. Появление двулучепреломления под влиянием поляризованного света можно наблюдать также в поверхностном слое геля желатины, окрашенного конго красным, и в окрашенных эритроцитах. Автор объясняет это явление ориентирующим действием поляризованного света на адсорбированные молекулы красителя.

И. Слоним

3589. Оптическая активность и химическое строение. V. Дисперсии вращения Шифровых оснований (—)-α-фенил-этиламина с замещенными бензальдегида. Нердель, Беккер, Кресе (Optische Aktivität und chemische Konstitution, V. Mitteil.: Rotationsdispersionen von Benzalverbindungen des (—)-α-Phenyl-äthylamins. Nerdel Friedrich, Becker Kurt, Kresze Günter), Chem. Ber., 1956, **89**, № 12, 2862—2869 (нем.)

Получен ряд Шиффовых оснований (—)-α-фенилэтиламина с замещенными бензальдегида и гетероциклич. альдегидами ароматич. характера. В рамках ранее (сообщение IV, РЖХим, 1956, 50604) развитых представлений обсуждаются дисперсии вращения полученных соединений.

Д. Б.

3590. Дипольный момент и внутреннее вращение 1,4-дихлорбутина-2 в газообразном состоянии. Морино, Миягава, Тиба, Симодзава (Dipole moment and internal rotation of 1,4-dichloro-2-butyne in the gaseous state. Morino Yonezo, Miyagawa Ichiro, Chiba Takehiko, Shimozawa Takashi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 3, 222—223 (англ.)

Для определения высоты барьера внутреннего вращения 1,4-дихлорбутина-2 измерен его дипольный момент (μ) в *D* в газообразном состоянии. В пределах т-ры 364,8—433,3° K μ остается постоянным и равным $2{,}08_5$. При $V = (V_0/2)(1 - \cos\theta)$ значение $V < 0{,}1$ *ккал/моль*. Молекула не имеет предпочтительной конфигурации при вращении. Компонента момента группы CH_2Cl,— перпендикулярная оси C—C≡C—C, равна 1,47. Если считать ∠ C—C—Cl равным 111°, то момент C—Cl равен 1,57, т. е. меньше обычно принимаемого 1,86. Это уменьшение не согласуется с резонансной трактовкой Паулинга (Pauling L. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1942), включающей ионную структуру, повышающую момент C—Cl.

М. Луферова

3591. Оценка высоты потенциального барьера внутреннего заторможенного вращения в молекулах CH_3SH при помощи рассеивания медленных нейтронов. Будзановский, Гротовский, Янник, Манявский, Ржаный, Шкатула, Ваниц (Estimation of the potential barrier height of torsional rotation in CH_3SH molecules by means of slow-neutron scattering. Budzanowski A., Grotowski K., Janik J. A., Maniawski F., Rżany H., Szkatuła A., Wanic A.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 3, 295—297, XXIV (англ.; рез. русск.)

Произведена оценка высоты потенциального барьера внутреннего заторможенного вращения V_0 молекулы метилового меркаптана CH_3SH по методу рассеивания тепловых нейтронов. Источником нейтронов являлись 100 *μкюри* Ra, смешанного с Be, по р-ции (α, *n*). Измерено эффективное сечение для молекулы CH_3SH ($\sigma_{CH_3SH} = 194{,}1 \pm 5$ *барн*), определенное методом относительного ослабления пучка. В качестве стандартной жидкости применялась вода ($\sigma_{H_2O} = 91$ *барн*). Эффективное сечение для жесткой молекулы CH_3SH, вычисленное на основании теории Закса и Теллера, $\sigma_{(\text{жестк.})} = 258$ *барн*. На основании теории Колоса (в которой эффективное сечение является функцией высоты потенциального барьера V_0) было установлено, что для измеренного сечения $\sigma_{CH_3SH} = 194{,}1$ *барн* и высота потенциального барьера $V_0 = \sim 1000$ *кал/моль*. Такая высота согласуется с результатами, полученными при помощи методов микроволновой спектроскопии, но не согласуется с данными, полученными при использовании термодинамич. методов.

Из резюме авторов

3592. Микроволновый спектр и барьер внутреннего вращения в CH_3BF_2. Нейлор, Вильсон (Microwave spectrum and barrier to internal rotation in CH_3BF_2. Naylor Robert E., Jr., Wilson E. Bright, Jr), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 1057—1060 (англ.)

С помощью спектрометра со штарковской модуляцией в диапазоне 12,5—32,5 *кМгц* исследован спектр CH_3BF_2. Обнаружено ~ 150 линий, бóльшая часть которых связана с большими *J*. Идентифицировано 13 переходов $J = 1 \rightarrow 2$, $m = 0, 1, 2, 3$ (для четных и нечетных *K*), а также по одному из переходов $J = 0 \rightarrow 1$, $2 \rightarrow 3$, $4 \rightarrow 4$, $6 \rightarrow 6$, $9 \rightarrow 9$, $12 \rightarrow 12$. Анализ спектра произведен на основе ранее опубликованной теории (РЖХим, 1956, 12147) в приближении низкого потенциального барьера *V* 6-кратной симметрии. Найдено $A(BF_2) = 10\,586$, 73 *Мгц*; $B = 8329$, 0,1 *Мгц*; $C = 4650{,}52 \pm 0{,}05$ *Мгц*. Вращательные постоянные хорошо согласуются с размерами молекулы CH_3BF_2, определенными электронографически. Найден тормозящий потенциал $V_0 = 13{,}77 \pm 0{,}03$ *кал*, коэф. центробежного возмущения, связанного с CH_3, $\gamma = 0{,}19$ *Мгц*. По эффекту Штарка определено $\mu = 1{,}67 \pm 0{,}02$ *D*. Малая величина V_0 характерна для барьеров с 6-кратной симметрией (напр. CH_3NO_2).

Т. Бирштейн

3593. Доказательство существования внутримолекулярной водородной связи в ариловых эфирах аллофановой кислоты и в алкил- или арилалкилбиуретах. Когон (Evidence for intramolecular hydrogen bonding in aryl allophanates and alkyl or aryl-alkyl biurets. Kogon I. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 9, 2253—2254 (англ.)

Получены спектры поглощения в близкой ИК-области (4600—6800 *см*$^{-1}$) ряда производных карбаминовой и аллофановой к-т. Спектры 1-этил-3-фенилуретана, 1-метил-1,3-дифенилуретана, 1,1,3-триэтилуретана, этилового эфира карбаниловой к-ты *n*-хлорфенил- и *n*-метоксифенилкарбамата имеют сильную полосу поглощения 6750 *см*$^{-1}$ (первый обертон вал. кол N—H) и три полосы в области 4800—5100 *см*$^{-1}$. В спектрах этиловых эфиров α, γ-фенилаллофановой, α-*n*-хлорфенил-γ-фенилаллофановой и α-*n*-метоксифенил-γ-фенилалло-

фановой к-т, 1,3,5,5-тетраэтилбиурета и 1-фенил-3,5,5-триэтилбиурета отсутствуют указанные выше полосы поглощения и появляется одна широкая полоса в области 4831—4877 $см^{-1}$, что интерпретируется как следствие образования внутримолекулярной водородной связи. В симметричных триэтил- и трифенилбиуретах имеется слабая полоса при 6750 $см^{-1}$ и три узких полосы в области 4800—5300 $см^{-1}$, что свидетельствует о наличии в молекуле неассоциированной группы NH.
Б. Головнер

3594 Д. **Тушение флуоресценции некоторых органических соединений.** Бантле (Die Fluoreszenzlöschung einiger organischer Verbindungen. Bantle Wolfgang. Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsch. Stuttgart, 1956 (нем.)

3595 Д. **Спектры поглощения и флуоресценции ароматических амидов щелочных металлов в диэтиловом эфире.** Реннер (Absorptions- und Fluoreszenzspektren aromatischer Alkaliamide in Diäthyläther. Renner Herbert. Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsch. Stuttgart, 1956 (нем.)

3596 Д. **Качественные и количественные исследования спектров комбинационного рассеяния смесей.** Лелль (Qualitative und quantitative ramanspektroskopische Untersuchungen an Gemischen. Lell Eberhard. Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsch. Stuttgart, 1956 (нем.)

3597 Д. **Измерения дипольных моментов в растворах.** Грожан (Mesures de moments dipolaires en solutions. Grosjean Marc. Thèse, ingr-doct., Fac. sci. Nancy, 1955) (франц.)

См. также: Структура молекул: неорганич. 3651, 4064, 4072; органич. 3650, 3944, 4469, 4474; по рентген. данным 3613, 3616, 3620, 3623—3625, 3632, 3633, 3637, 3641, 3642, 3644—3646. Энергия связей 3756. Дипольн. моменты. и диэлектрич. св-ва 3710. Магнитные св-ва 3690, 3711. Внутр. вращение 4464. Реакц. способность 3939, 4475, 4491, 4691. Межмол. взаимодействие и водородная связь 3942. Квантовая химия 3471, 3483, 3885, 3886. Др. вопр. 3455, 3887.

КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. Б. Шехтер*

3598. **Проект единой терминологии по структурной кристаллографии. Ганиц, Дюрович** (Návrh na jednotné názvoslovie štruktúrnej kryštalografie. Hanic F., Ďurovič S.), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 3, 178—184 (словацк.)

3599. **К вопросу о кристаллохимических и типохимических элементах. Кутина** (Zur Frage der kristallchemischen und typochemischen Elemente. Kutina Jan), Tschermakes mineral. und petrogr. Mitt., 1957, 6, № 3, 206—214 (нем.)

Автором, в порядке дискуссии, предлагается классификация хим. элементов, которой он придерживается при обсуждении результатов спектральных анализов рудных минералов. Согласно этой классификации, элементы делятся на следующие группы: 1) элементы, составляющие стехиометрич. ф-лу минерала, а также элементы, не входящие в ф-лу, но присутствие которых может быть объяснено, исходя из принципов изоморфизма; 2) элементы, присутствие которых в минералах не может быть объяснено изоморфизмом, но которые, однако, не являются составными частями гетерог. примеси постороннего минерала; 3) элементы гетерог. примесей посторонних минералов; 4) элементы газовых и жидких включений. Ю. Пятенко

3600. **Последние исследования по структурной неорганической химии ртути. Липском** (Recent studies in the structural inorganic chemistry of mercury. Lipscomb William N.), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1957, 65, № 5, 427—435 (англ.)

Обзор. Библ. 37 назв.

3601. **Кристаллохимические исследования строения некоторых комплексных соединений. Звонкова З. В.**, Кристаллография, 1957, **2**, № 3, 408—413 (рез. англ.)

Рассмотрены некоторые вопросы кристаллохим. теории строения комплексных соединений на основе работ, выполненных в рентгеновской лаборатории Физико-химического ин-та им. Л. Я. Карпова. Э. Г.

3602. **Оценка хода кривой распределения электронных состояний в интерметаллических фазах со структурой типа $MgCu_2$. Боде** (Eine Abschätzung des Verlaufs der Eigenwertidichte in intermetallischen Phasen mit der Kristallstruktur des $MgCu_2$. Bode H. J.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 3, 376—379 (нем.)

Для кристаллич. структуры типа $MgCu_2$ (куб. фаза Лавеса) установлена зависимость распределения электронных энергетич. состояний $N(E)$ от энергии E в случае почти свободных электронов в зоне Бриллюэна, ограниченной плоскостями $\{311\}$ и $\{222\}$,
П. Крипякевич

3603. **Слоистые структуры магнитных окислов. Иида** (Layer structures of magnetic oxides. Iida Shûishi), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 3, 222—233 (англ.)

Рассматривается вопрос о строении ферромагнитных окислов, состоящих из слоев анионов, образующих тригон. решетки с плотнейшей упаковкой. Ионы металла расположены в пустотах между ними и образуют слои разных типов. Обсуждаются энергетич. и геометрич. условия существования слоистых магнитных структур. Показана возможность осуществления 13 конфигураций $M_1—O—M_2$ (где M_1, M_2 — ионы металла). Л. Школьникова

3604. **О представлении атомов в кристаллах в виде симметричных фигур. Конобеевский С. Т.**, Кристаллография, 1957, **2**, № 4, 447—455

Предпринята попытка дальнейшего развития ранее опубликованного (Ж. эксперим. и теор. физики, 1951, **21**, 9, 953) способа вычисления атомных факторов рентгеновского рассеяния для атомов, обладающих анизотропным распределением электронной плотности. Симметрия атома должна отвечать занимаемой им в решетке позиции и конфигурации группы ближайших соседей. Учет анизотропии «формы» атома приводит к поправкам на интенсивность различных интерференций. Показано, что в некоторых случаях снимаются погасания и возникают так называемые запрещенные интерференции. Указан способ вычисления коэф. анизотропии по интенсивностям запрещенных рентгеновских интерференций. «Форма» атомов, по мнению автора, наглядно выявляет особенности хим. связей в кристаллах. По резюме автора

3605. **Экспериментальная проверка влияния анизотропии кристаллов на форму дебаевского кольца от напряженного образца. Аксенов Г. И., Мощанский В. А.**, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, **21**, № 2, 226—230

Теоретические расчеты условий отражения монохроматич. рентгеновских лучей с учетом анизотропии упругих свойств кристаллитов экспериментально проверены для граней (112) и (310) Fe и для грани (511) Al. Установлено, что размытие дебаевских линий начинается еще в области упругой деформации далеко от предела упругости. Таким образом, с установленным ранее (Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ. Гостехтеоретиздат, 1950, стр. 596; Ровинский В. М.,

Ж. техн. физики, 1948, 18, 1273) критерием для суждения о напряжениях 2-го рода по размытию линий авторы не соглашаются. Указано на отличие модулей упругости, определяемых механич. и рентгенографич. методами. За пределами упругости вследствие значительного взаимодействия отдельных кристаллитов и их деформации наступает усреднение индивидуальных анизотропных свойств кристаллитов, вследствие чего поликристаллич. тело начинает вести себя как изотропное. Г. Гольдер

3606. **Рентгеновская кристаллография.** Дефренн (La radiocristallographie. Defrenne G.), Philips Ind., 1957, 7, № 28, 4—7 (франц.)

Продолжение (см. РЖХим, 1957, 3527).

3607. **Диффузное расстояние рентгеновских лучей на упругих тепловых волнах как новый метод структурного анализа жестких атомных групп (молекул). Псевдоакустический случай.** Хоппе (Die diffuse Röntgenstreuung an elastischen Wärmewellen in Kristallen als neue Methode zur Strukturanalyse starrer Atomgruppen (Moleküle). Der pseudoakustische Fall. Hoppe W.), Z. Kristallogr., 1956, 107, № 5-6, 406—432 (нем.)

Показано, что из рассмотрения рентгенограммы диффузного теплового рассеяния можно сделать выводы об упругих свойствах кристалла и о рассеянии отдельными молекулами, а в предположении жесткости молекул — о фазовых соотношениях волн, рассеянных отдельными атомами. Таким образом, предлагается вспомогательный метод при определении структуры, позволяющий находить ориентацию молекул в кристалле. Показано, что упругие колебания любого кристалла можно описывать спектром частот, содержащих только 3 ветви (псевдоакустич. приближение), для чего вводится псевдопримитивная ячейка, объем которой равен среднему «собственному пространству» молекулы. Вычисляется структурная амплитуда кристалла при сдвиге атомов вследствие тепловых колебаний. Оценка рассеяния на вращательных колебаниях приближенно приводит к тому же результату, что и наложение независимых рассеяний на трансляционных колебаниях повернутых друг относительно друга атомных групп. Кажущийся угол поворота зависит от соотношения амплитуд трансляционных и вращательных колебаний. В некоторых случаях выводы о структуре можно сделать из анизотропии упругих свойств, подобно тому, как это делается на основании анизотропии преломления и поглощения света, магнитного момента и других физ. свойств. Находится связь между структурными амплитудами и упругими постоянными. И. Овсянникова

3608. **Структурный анализ жестких атомных групп с помощью изучения диффузного рассеяния рентгеновских лучей на упругих тепловых волнах в кристалле. Диффузное расстояние молекул антрахинона.** Хоппе (Strukturanalyse starrer Atomgruppen (Moleküle) durch Untersuchung der diffusen Röntgenstreuung an elastischen Wärmewellen in Kristallen. Die diffuse Streuung des Anthrachinonmoleküls. Hoppe W.), Z. Kristallogr., 1956, 107, № 5-6, 433—450 (нем.)

Указаны возможные эксперим. методы структурного анализа на основе диффузного рассеяния рентгеновских лучей кристаллами. Показано их применение в случае антрахинона. Резюме автора

3609. **Об определении знаков методами оптического преобразования.** Ватанабэ, Оцука (Note on the sign determination by optical-transform methods. Watanabé Tokunosuke, Otsuka Masamoto), Acto crystallogr., 1957, 10, № 5, 377 (англ.)

Знаки структурных амплитуд, по величине меньших определенного предела, не могут быть найдены ранее описанным методом оптич. преобразования структуры с добавлением отверстия в центре симметрии (РЖХим, 1957, 14443). Для определения знаков таких структурных факторов предложен видоизмененный оптич. метод с использованием суперпозиции оптически преобразованной структуры и единичного отверстия. Метод допускает дальнейшее усовершенствование. Т. Тархова

3610. **Прецизионные измерения параметров решетки при рентгенографических исследованиях тонкой структуры. 1. Фотографические методы.** Вейерер (Genaue Gitterkonstanten — Vermessung bei Röntgen-Feinstruktur — Untersuchungen. Die Filmmethoden I. Weyerer Hermann), Arch. techn. Messen, 1957, № 257, 125—128 (нем.)

Обзорная статья.

3611. **Рентгенографическое исследование графита, подвергавшегося облучению нейтронами.** Бейкон, Уоррен (X-ray diffraction studies of neutron-irradiated graphite. Bacon G. E., Warren B. E.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 12, 1029—1035 (англ.)

Установлено, что облучение графита нейтронами приводит к увеличению параметра c и уменьшению a. Уменьшение плотности блоков графита в 5 раз меньше соответствующего уменьшения плотности кристаллов графита, рассчитанной по изменению параметров. Это объяснено пористостью блоков; при увеличении объема кристаллов уменьшается пористость. Последнее хорошо согласуется с увеличением модуля Юнга при облучении графита. Увеличение параметра c пропорционально дозе облучения вплоть до значения $c = 7{,}3$ A, что соответствует увеличению этого параметра на 8%. По мере увеличения дозы облучения интерференционные рентгеновские линии смещаются и сильно размываются. Такие изменения рентгеновских отражений могут быть приписаны влиянию групп атомов C, внедренных в решетку и равномерно распределенных между слоями основной структуры графита. Отжиг при 750° частично восстанавливает первоначальную форму интерференционных линий. Полное восстановление достигается при отжиге до 1500°. Р. Гарбер

3612. **О сверхструктуре упорядоченного сплава Cu_3Pd. II. Рентгенографическое исследование.** Хирабаяси, Огава (On the superstructure of the ordered alloy Cu_3Pd. II. X-ray diffraction study. Hirabayashi Makoto, Ogawa Shiro), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 3, 259—271 (англ.)

Предварительное сообщение см. РЖХим, 1956, 38758. Часть I см. РЖХим, 1956, 77387.

3613. **Новый борид никеля Ni_3B со структурой цементита.** Фрюшар, Мишель (Un nouveau borure de nickel Ni_3B de mâme structure que la cémentite. Fruchart Robert, Michel André), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 2, 171—172 (франц.)

Рентгенографически изучен Ni_3B (I), полученный взаимодействием B и Ni при 900° без доступа воздуха. Параметры ромбич. решетки I: a 4,352, b 5,223, c 6,615 A, ф. гр. *Pbnm*. Кристаллы имеют структуру Fe_3C (II). Расстояние Ni — B 2,02A, расстояние Ni — Ni 2,44—2,74 A. I устойчив, плавится без разложения, парамагнитен. Проводится сравнение I с карбоборидом (III), полученным замещением C на B (до 80%) во II. III значительно устойчивей II и имеет параметры решетки: a 4,463, b 5,364, c 6,665 A. П. Зоркий

3614. **Структурное исследование селенидов железа FeSe . I. Упорядочение дефектов в расположении атомов Fe.** Окадзаки, Хиракава (Structural study of iron selenides $FeSe_x$. I. Ordered arrangement of defects fo Fe atoms. Okazaki Atsushi, Hirakawa Kinshiro), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 9, 930—936 (англ.)

Рентгенографически (методы Лауэ и вращения) установлено, что ферримагнитные свойства $FeSe_x$ связаны с упорядочением дефектов в расположении атомов Fe подобно тому, как это было найдено для FeS (РЖХим, 1956, 197). Синтезирован и изучен ряд образцов β-FeSe с $x = {}^8/_7, {}^7/_6, {}^6/_5, {}^5/_4, {}^4/_3$. В этом интервале, считавшемся ранее однофазным, найдены новые фазы, также обусловленные упорядоченным расположением дефектов в решетке из атомов Fe в слоях, перпендикулярных *c*-оси. Надежные результаты получены лишь для крайних членов. Fe_7Se_8 имеет гексагон. ячейку с параметрами, увеличенными относительно основной структуры β-фазы (тип NiAs) в 2 раза вдоль *a*- и *b*-осей и в 3 раза вдоль *c*-оси, в то время как параметры псевдогексагон. ячейки Fe_3Se_4 увеличены в 2 раза вдоль всех трех осей. Приведена схема расположения дефектов для Fe_7Se_8 в ромбич. установке с $A = 12{,}5_3$, $B = 2a = 7{,}23_4$, $C = 3c = 17{,}6_5$ А, $Z = 6$ и наиболее вероятной ф. гр. $C222$. Fe_3Se_4 имеет монокл. ячейку с $A = 6{,}16_7$ $B = 3{,}53_7$, $C = 2c = 11{,}1_7$ А, β 92°, $Z = 2$ и расположением дефектов в решетке из атомов Fe по объемноцентр. закону. В. Баканин

3615. **Размеры элементарной ячейки сфалерита.** Хенриквес (Cell dimensions of sphalerite. Henriques Åke), Arkiv mineralogi och geol., 1957, **2**, № 3, 275—278 (англ.)

Проведено рентгенографич. (камера Гинье диам. 78,9 *мм*, λ Cu) исследование 5 образцов цинковой обманки, отличающихся различным содержанием Fe. В качестве стандарта использовался KCl. Замеры осуществлялись с точностью 0,02 *мм*. Точность вычисления *a* 0,002 А. Установлено, что с увеличением содержания Fe возрастает *a* и уменьшается уд. вес.

Ф. Франк-Каменецкий

3616. **Кристаллическая структура моноклинного Sm_2O_3.** Кромер (The crystal structure of monoclinic Sm_2O_3. Cromer Don T.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 6, 753—755 (англ.)

Определена структура монокл. Sm_2O_3, предварительные данные для которой опубликованы ранее (РЖХим, 1956, 77355). Интенсивности рефлексов измерены при помощи Г.— М.-счетчика на излучении Mo-K_α. Выбрана ф. гр. $C2/m$. Из проекции Паттерсона вдоль оси *b* найдены координаты *xz* атомов Sm. Остальные координаты получены из проекции Фурье и уточнены методом наименьших квадратов. Структура Sm_2O_3 имеет слоистый характер с атомами, расположенными при $y = 0$ или $y = {}^1/_2$. Каждый слой имеет состав Sm_2O_3. Несколько изогнутые (гофрированные) параллельные плоскости *xy* слои атомов O чередуются с так же изогнутыми слоями атомов Sm. Каждый атом Sm имеет 7 соседних атомов O; шесть из них образуют тригон. призму, седьмой лежит вдоль нормали к грани призмы; среднее расстояние Sm — O ~ 2,46 А. Г. Гольдер

3617. **Изменение размеров ячейки при окислении воцита в магнетит и маггемит.** Сальдау Э. П., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, **86**, № 3, 324—335

Выведена ф-ла, устанавливающая зависимость между размером ребра элементарной ячейки закиси железа и числом катионов Fe^{2+}, замещенными катионами Fe^{3+}. Построена диаграмма для определения состава промежуточных соединений, отвечающих ф-лам $(Fe^{2+}_{1-x}Fe^{3+}_{{}^2/_3x})O$ (I) и $(Fe^{2+}_{1-x}Fe^{3+}_{{}^2/_3x})Fe^{3+}_2O_4$ (II). Установлена взаимосвязь между кристаллич. структурами $Fe^{2+}O$, $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$, $\gamma Fe_2^{3+}O_3$. Выведенные ф-лы позволяют проверить экспериим. результаты рентгенометрич. исследований соединений типа I и II. Резюме автора

3618. **Кристаллография эйкайрита, CuAgSe.** Фру, Чаманске, Найт (The crystallography of eucairite, CuAgSe. Frueh A. J., Jr, Czamanske G. K., Knight Ch.), Z. Kristallogr., 1957, **108**, № 5-6, 389—396 (англ.; рез. нем.)

На материале из Швеции проведено кристаллографич. исследование эйкайрита (I), образующего дендриты в кальците. Параметры ромбич. решетки: *a* 4,105, *b* 20,35 (5 × 4,07), *c* 6,31 А. Истинная ячейка состоит из псевдоячеек, расположенных в двух взаимных ориентировках. Ее параметры: a_0 4,07, b_0 4,105, c_0 6,31 А, $Z = 2$, ф. гр. $P4/nmm$. По проекциям $P(0kl)$ и $\rho(100)$ установлены координаты атомов в псевдоячейке: Ag 1/4, 1/4, 0,449; 3/4, 3/4, 0,551; Se 1/4, 1/4, 0,873; 3/4, 3/4, 0,127; Cu 1/4, 3/4, 0,105; 3/4, 1/4, 0,895. Атомы Ag лежат в плоскости, перпендикулярной *c*-оси. Межатомные расстояния (в А): Ag — 4Ag 2,96, Ag — Se 2,67 (1), 3,59 (4), 3,64 (1), Se — 4Se 3,30, Cu — 2Se 2,06, Cu — 2Se 2,50 (искаженный тетраэдр), наименьшее Cu — Ag 2,98. Основные связи, создающие структуру: связь Ag с ближайшим атомом Se и металлич. связи Ag — Ag, обусловливающие ковкость I. При 190—195° происходит обратимое превращение в высокотемпературную форму. Г. Сидоренко

3619. **Термическое и рентгенографическое исследование медного колчедана.** Хиллер, Пробстхайн (Thermische und röntgenographische Untersuchungen am Kupferkies. Hiller Joh.-E., Probsthain K.), Z. Kristallogr., 1956, **108**, № 1-2, 108—129 (нем.; рез. англ.)

С помощью описанной ранее (РЖХим, 1956, 22869) установки для дифференциального термич. анализа сульфидов проведено исследование медного колчедана (I) на материале двух природных и одной искусств. проб $CuFeS_2$. Идентификация осуществлялась рентгенографич. путем (порошкограммы и рентгенограммы вращения). Обсуждаются различные возможности статистич. распределения металлич. атомов в структуре I и отклонения от целых рациональных соотношений между числом атомов металла и S. Установлены 3 самостоятельные фазы I — α, β и γ. α-Фаза (халькопирит) переходит при нагревании до 550° в γ-фазу, являющуюся промежуточным твердым р-ром, в котором содержание S уменьшается с возрастанием т-ры (минимум при 720°). γ-Фаза неустойчива и в течение трех дней полностью переходит в устойчивую β-фазу. Обратное превращение β → γ происходит при нагревании до 230°. При пониженном содержании S в образце ($CuFeS_{1,8-1,95}$) или при прекращении нагревания в интервале т-р 550—720° смешанные кристаллы γ-фазы разрушаются при охлаждении с образованием α + β. γ-Фаза — тетрагон. с *a* 10,58 и *c* 5,37 А. β-Фаза имеет ф-лу $Cu_{17+x}Fe_{17+x}S_{32}$ ($x \approx 0{,}6$) и относится к куб. сингонии с ф. гр. $I\,\bar{4}3m$ и *a* 10,60 А. Избыточные атомы металла расположены в междуузлиях (за счет дополнительного центрирования по объему гранецентрир. ячейки). С этими выводами согласуются кристаллооптич. и магнитные измерения авторов. В. Бакакин

3620. **Кристаллографическое исследование нового двойного окисла тантала и урана.** Гасперен (Étude cristallographique d'un nouvel oxyde double de tantale et d'uranium. Gasperin Madeleine, m-me), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 9, 1225—1226 (франц.)

При сплавлении в индукционной печи смеси порошков Ta_2O_5 и UO_2, в различных соотношениях, получено: 1. При ~ 1600° смесь состава $3UO_2 + 1Ta_2O_5$ образует черные кристаллы U_3O_8 (I). 2. При эквимолярном составе UO_2 и Ta_2O_5 и 1200° получена желтая, прозрачная кристаллич. масса, покрытая белым порошком $U_2Ta_2O_7$ (РЖХим, 1957, 47664). Желтое в-во, по предположению автора, является новым двойным окислом состава UTa_2O_8 (II), изоструктурным I. Параметры гексагон. решетки II: *a* 6,41, *c* 3,95 А, $Z = 1$. Атом U

занимает место $U_{(1)}$ в I, а атомы Ta — $U_{(2)}$. Атомы O размещены в положениях, соответствующих ф. гр. $P\overline{3}1m$. В структуре II атомы U и Ta каждый окружен 6 атомами O, на расстояниях $O_{(1)}$ — U (Ta) 2,24 A; цепочки Ta — $O_{(1)}$ — Ta параллельны оси *c*, так что Ta — O = *c*/2 = 1,975 A. Г. Гольдер

3621. Получение и рентгенографическое исследование $MnWO_4$ и вольфраматов ряда $FeWO_4$—$(Fe_x Mn_{1-x})$. WO_4—$MnWO_4$. Симанов Ю. П., Куршакова Р. Д. Ж. физ. химии, 1957, 31, № 4, 820—824 (рез. англ.)

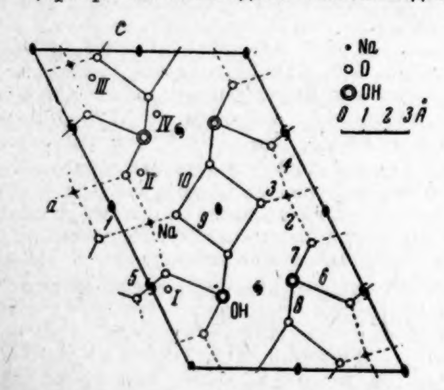
Синтезированы двойные вольфраматы следующих составов: $(Fe_{0,25}Mn_{0,75})WO_4$, $(Fe_{0,41}Mn_{0,59})WO_4$ и $(Fe_{0,66}Mn_{0,34})WO_4$. Проведен хим. анализ полученных продуктов. Определены параметры решетки $MnWO_4$ и двойных вольфраматов. Найдена (графически) их зависимость от хим. состава. Резюме авторов

3622. Параметры решетки ниобата свинца. Рот (Unit-cell data of the lead niobate $PbNb_2O_6$. Roth R. S.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 6, 437 (англ.)

Из порошкограммы сегнетоэлектрич. образца чистого $PbNb_2O_6$, обожженного при т-ре 1350°, определены параметры ромбич. решетки: *a* 17,63, *b* 17,93, *c* 3,868 A, *Z* = 10, возможные ф. гр. *C* 222 и *Cmm*2. Рентгеносъемка при 700° показала, что образец почти полностью переходит в низкотемпературную несегнетоэлектрич. форму, описанную ранее (РЖХим, 1957, 7263), которая остается стабильной при комнатной т-ре. При составе $PbNb_2O_6$ + 2 вес.% $ZrTiO_4$, «высокотемпературная» форма оказалась стабильной в области от комнатной т-ры до 700°. Г. Гольдер

3623. Кристаллические структуры гидратов едкого натра. I. Кристаллическая структура $NaOH \cdot 4H_2O$. II. Псевдо-гомометрические структуры $NaOH \cdot 4H_2O$. Эмили (Structures cristallines des hydrates de la soude. I. Structure cristalline de $NaOH \cdot 4H_2O$. II. Structure pseudo-homométriques de $NaOH \cdot 4H_2O$. Hemily P. W.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 1, 37—44; 45—47 (франц.)

I. Исследованы монокл. кристаллы $NaOH \cdot 4H_2O$ с т. пл. 5,4°; *a* 15,45, *b* 4,05, *c* 9,43 A, β 116°50′, ϱ(рент.) 1,41, *Z* = 4, ф. гр. *C*2/*m*. Методика съемки подобна описанной ранее (РЖХим, 1953, 6090). Расшифровка структуры осуществлялась с помощью модифицированного 3-мерного синтеза Паттерсона. Координаты атомов определялись по проекциям и сечениям электронной плотности и уточнялись с помощью разностных рядов. Проекция структуры на грань *ac* дана на рисунке. Водородные связи в структуре (все связи O...O < 2,90 A рассматриваются как водородные) образуют 3-мерный каркас. На каждую единицу $NaOH \cdot 4H_2O$ приходится 8 H-связей. К. ч. атома Na — 5 (тригон. бипирамида). Аномальная валентная конфигурация в этом случае

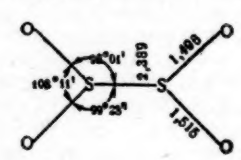


объясняется, очевидно, существованием H-связей. К. ч. 4 атомов O (молекул H_2O) — 4 (тетраэдрич.). Схема H-связей сходна с расположением их в структуре льда. Расположение атомов вокруг пятого атома O иное (ион OH′). Здесь 4 связи из 5 располагаются в одной плоскости. Указано возможное расположение атомов H молекул H_2O.

II. Попытки определения структуры методом наложения с помощью 2-мерного ряда Паттерсона дали ложные результаты. Ложность 3 вариантов из 4 удалось выявить с помощью *R*-кривых Лудзати (Luzzati V., Acta crystallogr., 1952, 5, 802). Все приводимые ложные структуры являются «псевдо-гомометрическими», поскольку они характеризуются почти одинаковыми функциями Паттерсона. В противоположность истинным гомометрич. решениям, случай псевдо-гомометрич. структур не является очень мало вероятным. В особенности это относится к структурам, содержащим атомы, близкие по рассеивающей способности и большое число близких по длине межатомных векторов. Т. Хоцянова

3624. Структура дитионита натрия и природа иона дитионита. Дьюниц (The structure of sodium dichionite and the nature of the dithionite ion. Dunitz J. D.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 7, 579—586 (англ.)

Дитионит $Na_2S_2O_4$ образует монокл. кристаллы. Параметры решетки: *a* 6,404, *b* 6,559, *c* 6,586 A, β 119°31′, *Z* = 2, ф. гр. *P*2/*c*. Предварительное определение струк-



туры проведено на основании проекции Паттерсона (010) (обостренной и необостренной) и проекций Фурье с определением фаз по методу неравенства. Для уточнения координат использованы разностные синтезы с применением метода последовательных приближений. Ион $S_2O_4^{2-}$ неплоский, угол между S — S и плоскостью SO_2 равен 105°18′. Группы SO_2 расположены друг над другом и плоскости их отклоняются от параллельности на 30°. Структура состоит из слоев, перпендикулярных оси *b*, связанных сильным взаимодействием Na — O. Расстояния Na — O 2,32—2,92 A. Расстояние S — S значительно больше, чем это обычно наблюдалось в ди- и полисульфидах (2,04—2,15 A). Обсуждается электронная структура SO_2, SO_2^- и $^-SO_2 — SO_2^-$. Е. Шугам

3625. Кристаллическая структура буры. Моримото (The crystal structure of borax. Morimoto Nobuo), Mineral. J., 1956, 2, № 1, 1—18 (англ.)

Параметры решетки $NaB_4O_7 \cdot 10H_2O$ определены из рентгенограмм вращения и порошкограмм, снятых на дифрактометре: *a* 11,858, *b* 10,674, *c* 12,197, β 106°41′, *Z* = 4, ф. гр. *C* 2/*c*. Использованы 1800 отражений типа *F*(*hkl*), из которых для 225 больших значений *F*(*hkl*) определены знаки при помощи неравенств Харкера — Каспера и статистич. метода Сахариасена. Структура определена из 3-мерного синтеза Фурье; координаты атомов уточнены многократным построением 2-мерных проекций Фурье и 3-мерного ряда Фурье. Структура состоит из цепей состава $[Na_28H_2O]$, построенных из соприкасающихся вдоль ребер $Na \cdot 6H_2O$-октаэдров (Na — H_2O 2,42; H_2O — H_2O 3,45 A), параллельных оси *c*. Между слоями находятся изолированные группы $B_4O_5(OH)_4$, между которыми имеются водородные связи. Эти группы образуют с помощью H-связей слой, параллельный (100). Положение атомов H локализовано из рассмотрения электростатич. валентностей ато-

мов O и межатомных расстояний O — O. Атом $B_{(1)}$ имеет 4 соседей: одну OH-группу (B — O(OH) 1,48 A) и 3 атома O^{2-} (O — O(OH) 2,42 A), расположенных в вершинах правильного тетраэдра. Атом $B_{(2)}$ имеет 3 соседей в углах треугольника: OH-группу (B — O(OH) 1,36 A) и два атома O^{2-} (O — O(OH) 2,35 A). На основе структуры предложена для буры структурная ф-ла $B_4O_5(OH_4) \cdot Na_2 \cdot 8H_2O$. Г. Гольдер

3626. **О существовании гидрата фосфата стронция.** Брассер, Плюмье (Sur l'existence du phosphate tristroncique hydraté. Brasseur H., Plumier R.), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1957, **43**, № 1, 19—22 (франц.)

Методом порошков проведено рентгенографич. измерение параметров кристаллич. решеток гидрата фосфата Sr (I) и гидроксилапатита Sr (II). Для I найдено: гексагон. *a* $9{,}77_2$, $7{,}22_6$ kX, *c/a* $0{,}739_4$; II гексагон., $9{,}79_2$, 7,31 kX, $0{,}746_4$. Приведена таблица межплоскостных расстояний I и II. Различие в параметрах решетки указывает, по мнению авторов, на существование I в виде самостоятельной фазы. Г. Гольдер

3627. **Структурный анализ диоптаза.** Хойде (Die Strukturanalyse des Dioptas. Heide Hans Günther), Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem. Biol. und Geol., 1955 (1957), № 7, 104—112 (нем.)

Проведено рентгенографич. исследование кристаллич. структуры диоптаза $CuO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ (I). Структура определена по синтезам Паттерсона и Фурье; использованы все отражения, $\sin\ \vartheta/\lambda \leqslant 1{,}0$. Координаты атомов в структуре: Cu 0,406; 0,403; 0,068; Si 0,175; 0,217; 0,042; $O_{(1)}$ 0,066; 0,183; —0,074; $C_{(2)}$ 0,284; 0,292; —0,055; $O_{(3)}$ 0,159; 0,263; 0,223; $O_{(4)}$ (H_2O) 0,133; 0,174; 0,586. Для отражений *hki* 0, 0 *kil* и 1 *kil* $R = 0{,}16$. Основа структуры — 6-членные кольца Si_6O_{18}. Вдоль осей, лежащих друг над другом колец Si_6O_{18} образуются пустоты-каналы; эти каналы «узкие», не позволяющие молекулам H_2O свободно перемещаться по структуре. Полученная структура в основных чертах (кольца Si_6O_{18}) соответствует структуре, ранее предложенной для I (Белов Н. В., Бутузов В. П., Головастиков Н. В. Докл. АН, 1952, 87, 953—956), но отличается от последней положением и ориентировкой Si-тетраэдров. Автор считает, что найденная им структура I свободна от недостатков, имевшихся в предыдущей работе: неправдоподобное, по мнению автора, координационное число 5 для атомов Cu, невозможность удовлетворительного объяснения специфики поведения H_2O и др. Ю. Пятенко

3628. **Кристаллическая структура кизерита $MgSO_4 \cdot H_2O$.** Леонхардт, Вейсс (Das Kristallgitter des Kieserits $MgSO_4 \cdot H_2O$. Leonhardt J., Weiss R.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 11, 338—339 (нем.)

Проведено рентгенографич. исследование кизерита (I). Параметры решетки: *a* 6,89, *b* 7,61, *c* 7,63 A, β 117°43′, $Z = 4$, ф. гр. $C2/c$. Структура I определена с помощью метода проб и двумерных рядов электронной плотности; приведены координаты всех атомов. Основные элементы строения — тетраэдры SO_4 и октаэдры $Mg(4O + 2H_2O)$. Группа H_2O (или OH) занимают противоположные вершины октаэдров, соединяясь которыми, последние образуют бесконечные цепочки. Каждая из остальных вершин Mg-октаэдров связана с тетраэдром SO_4. Ю. Пятенко

3629. **Структурный анализ бурнонита и зелигманнита с помощью методов наложения.** Лейневебер (Struktur-Analyse des Bournonits und Seligmannits mit Hilfe der Superpositions-Methoden. Leineweber Günter), Z. Kristallogr., 1956, **108**, № 3-4, 161—184 (нем.; рез. англ.)

Рентгенографически расшифрована структура изоморфных минералов бурнонита $CuPbSbS_3$ (I) и зелигманнита $CuPbAsS_3$ (II) на кристаллах различных месторождений. Параметры *x* и *z* определены из проекций Паттерсона и уточнены методом последовательных сдвигов. Параметр *y* получен методом наложения (РЖХим., 1957, 65541) и уточнен методом проб и ошибок. Результаты сравниваются с данными, полученными методом векторной конвергенции Биверса и Робертсона, методом «тяжелого атома» в синтезе Фурье и методом разностного синтеза Паттерсона. Подтверждена их ценность для частных случаев. Методы наложения признаны весьма важными и действенными для общего случая структурного анализа кристаллов. В ходе анализа для I и II принята ф. гр. $Pn2m$ вместо предполагавшейся ранее $Pnmm$ (Oftedahl I., Z. Kristallogr., 1932, 83, 157—158; Frondel Cl., Amer. Mineralogist, 1941, 26, 25—28). Описание структур и их констансы см. в РЖХим, 1957, 7267. В. Бакакин

3630. **Минералы группы аносовита.** Тагиров К. Х., Руднева А. В., Модель М. С., Дмитровский Е. Б., Тр. Ин-та металлургии. АН СССР, 1957, вып. 1, 21—32

Изучена серия высокотитановых шлаков — продуктов восстановительных плавок. В шлаках установлено 5 разновидностей минералов группы аносовита: Ti^{3+}-аносовит, Ti^{4+}-аносовит, Mg-аносовит, Al-аносовит, Fe-аносовит. Исследование эвтектич. области системы CaO — MgO — TiO_2 показало присутствие в шлаках наряду с перовскитом и Mg-аносовитом фазы ортотитаната Mg (т. пл. 1830°). Подтверждена правильность представления о минералах группы аносовита как о непрерывном ряде твердых р-ров на основе структуры Ti_3O_5. Проведена рентгенографич. идентификация полученных фаз. Г. Сидоренко

3631. **Кристаллическая структура $NH_4Cu_7S_4$.** Гаттов (Die Kirstallstruktur von $NH_4Cu_7S_4$. Gattow G.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 4, 87—88 (нем.)

Действием р-ра $(NH_4)_2S$ на мелкоизмельченную Cu при 20° в атмосфере H_2 или N_2 (200 *мм* рт. ст.) в течение 2—3 месяцев получены черные с металлич. блеском игольчатые кристаллы состава $NH_4Cu_7S_4$. Рентгенографич. съемка проведена методами Вейссенберга и порошка. Параметры решетки: *a* 10,25, *c* 3,84A, ρ (эксп.) 5,07, $Z = 2$, ф. гр. $I\bar{4}$. Параметры *x* и *y* атомов определены по проекциям *P* (*uv*0) и ρ (*xy*0) и уточнены с помощью разностного синтеза. Параметры *z* определены методом проб ($R = 0{,}146$ для 70 рефлексов): NH_4 в 2 (*c*) 0, 1/2, 1/4; $Cu_{(1)}$ в 8 (*g*) 0,141, 0,025, 0,750; $6Cu_{(2)}$ статистически в 8 (*g*) 0,286, 0,198, 0,354; S в 8 (*g*) 0,432, 0,263, 0,250. Атомы $Cu_{(1)}$ образуют тетрагон. тетраэдры, связанные друг с другом ребрами параллельно оси *c*; $Cu_{(1)} - Cu_{(1)}$ 2,83 и 2,94 A. Атомы S расположены в вершинах тетрагон. призмы с ребрами 3,93×3,93×3,84; в центре призмы расположены ионы NH_4^+; $NH_4 - S$ 3,38. К каждому атому S примыкают с одной стороны 3 атома $Cu_{(1)}$; $Cu_{(1)} - S$ 2,31, 2,37 A. S-призмы, а также $Cu_{(1)}$-тетраэдры связаны друг с другом атомами $Cu_{(2)}$; $Cu_{(2)} - S$ 2,25; $Cu_{(2)} - Cu_{(2)}$ 1,64 и 2,97 A; $\angle Cu_{(2)} - S - Cu_{(2)}$ 42,7°; $\angle S - Cu_{(2)} - S$ 137,3°; $Cu_{(1)} - Cu_{(2)}$ 2,48, 2,66, 3,18 и 3,81 A. Структура $NH_4Cu_7S_4$ является промежуточной между интерметаллич. и солеобразными структурами. Я. Блейделис

3632. **Кристаллическая структура тетрагидрата ацетата магния, $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$.** Шанкар, Кхубчандани, Падманабхан (The crystal structure of magnesium acetate-tetrahydrate $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$. Shankar Jagdish, Khubchandani P. G., Padmanabhan V. M.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, **A45**, 117—123 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование структуры $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$. Параметры решетки: *a* 4,75, *b* 11,79,

c 8,52 А, β 94°54′, $Z=2$, ф. гр. $P2_1/c$. Положение атомов Mg принято 000. Координаты всех атомов определены из 2-мерных проекций Фурье вдоль осей a и b. Структура аналогична структуре ацетата Ni. Расстояния между атомами (в А): O—O 2,33; O—C 1,33 и 1,25; C—C 1,57; Mg—O 2,11; Mg—H_2O 2,08 и 2,07. Валентные углы: $O_{(1)}—C_{(1)}—O_{(2)}$ 120°30′; $O_{(1)}—Mg—H_2O_{(1)}$ 90°48′; $H_2O_{(1)}—Mg—H_2O_2$ 88°48′. Ацетатные группы плоские и расположены центросимметрично относительно атома Mg. Каждый атом Mg окружен 4 молекулами H_2O и 2 атомами O. Остальные атомы O связаны с молекулами H_2O. Ацетатные группы в положениях (000) и (0 ½ ½) связаны водородными связями. Г. Гольдер

3633. Кристаллографические свойства группы солей сульфаминовых кислот. Бичелли, Ля-Веккья (Propriétés cristallographique d'un groupe de sels de l'acide aminosulfonique. Bicelli L., La Vecchia A.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 6, 536—537 (франц.)

На основании определенных в работе параметров решеток и пространственных групп некоторых солей сульфаминовых к-т (катионы Ag^+, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}) обсуждаются возможные выводы о природе хим. связей в их решетке. Г. Гольдер

3634. К вопросу о соответствии морфологии струвита его структуре. Клебер, Кюн (Zur Frage der Korrespondenz zwischen Morphologie und Struktur von Struvit. Kleber W., Kühn L.), Chem. Erde, 1957, 19, № 1, 65—85 (нем.)

Проведен морфологич. и кристаллохим. анализ структуры струвита $MgNH_4[AsO_4]\cdot H_2O$ (I). Рассматривается связь морфологич. особенностей и свойств I с его структурой. Объясняется причина несоответствия федоровских групп, определенных рентгенографически и на основании морфологич. данных. Ю. Пятенко

3635. Трехмерная функция Паттерсона для таумасита. Бру, Куберо, Лопес (Funcion de Patterson tridimensional de la thaumasita. Bru L., Cubero M., López A.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1957, A53, № 3-4, 67—76 (исп.; рез. англ.)

При построении сечений 3-мерной функции Паттерсона для таумасита применялась оптич. машина Эллера. Дается простой графич. метод определения координат x и y атомов в различных сечениях посредством локализации межатомных векторов Ca — X. Ю. Пятенко

3636. Кристаллографическое изучение кальциевого и стронциевого гидроксилапатитов. Лагергрен, Карльстрём (Crystallographic studies of calcium and strontium hydroxyapatites. Lagergren Curt, Carlström Diego), Acta chem. scand., 1957, 11, № 3, 545—550 (англ.)

Синтезированы и рентгенографически изучены апатиты смешанного ряда $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (I) — $Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (II). Использован дифрактометр Филипса с Cu-излучением при Ni-фильтре. Для крайних членов ряда определены параметры решетки: I a 9,423; c 6,884; II 9,761; 7,277. Величина $a=f(Ca/Sr)$ пропорциональна степени замещения Ca на Sr. По мере замещения Ca на Sr дифракционные максимумы расширяются. Твердые р-ры не существуют в области состава: $Ca_3Sr_7(PO_4)_6(OH)_2$—$Ca_7Sr_3(PO_4)_6(OH)_2$, за исключением $Ca_5Sr_5(PO_4)_6(OH)_2$, который обладает типичной структурой апатита. Авторы полагают, что и в ряду $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$—$Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, изученном ранее (Müller M., Helv. chim. acta, 1947, 30, 2069), нет непрерывного ряда твердых р-ров, а $Ca_5Sr_5(PO_4)_6(OH)_2$ и $Ca_5Pb_5(PO_4)_6(OH)_2$ существуют не как твердые р-ры, а как более или менее упорядоченные структуры. Установлено сокращение параметра a Ca-гидроксилапатита при его нагревании до 1300°, что объяснено частичной потерей конституционной воды. Предполагается, что даже малое содержание стронция в р-ре значительно препятствует упорядоченной кристаллизации апатита. Учитывая ограниченный изоморфизм Ca и Sr в апатитах, авторы делают вывод, что Sr может располагаться на поверхности мельчайших кристалликов Ca-гидроксилапатита. Г. Сидоренко

3637. Кристаллическая структура вонсенита. Такэути (The crystal structure of vonsenite. Takéuchi Yoshio), Mineral J., 1956, 2, № 1, 19—26 (англ.)

Проведено рентгенографически, методом двухмерного Фурье-синтеза, определение структуры вонсенита (Fe-людвигита). Параметры решетки: a 9,73, b 12,35, c 3,05, ф. гр. $Pbam$. Как показал хим. анализ, на элементарную ячейку приходится $8(Fe_{0,625}Mg_{0,375})O\cdot 2Fe_2O_3\cdot 2B_2O_3$. При определении структуры использованы значения координат атомов (за исключением атома B) из структуры людвигита (Acta crystallogr., 1950, 3, 98). Для уточнения координат проводились разностный ($F_{\text{опыт}}$ — —F_{Fe})- и дифференциальный синтезы. Атомы Fe окружены октаэдрически 6 атомами O. Среднее значение расстояний Fe^{2+}—O 2,16А и Fe^{3+}—O 2,05А. Треугольник атомов O вокруг B слегка искажен, что обусловлено, по мнению авторов, сближением атомов Fe^{2+} и Fe^{3+} к атому B. Г. Гольдер

3638. Кристаллические цеолиты. I. Свойства нового синтетического цеолита типа А. Брек, Эверсол, Милтон, Рид, Томас (Crystalline zeolites. I. The properties of a new synthetic zeolite, type A. Breck D. W., Eversole W. G., Milton R. M., Reed T. B., Thomas T. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 23, 5963—5971 (англ.)

Описаны свойства нового цеолита $Na_{12}[(AlO_2)_{12}\cdot SiO_2)_{12}]\cdot 27H_2O$, полученного кристаллизацией натриевых алюмосиликатных гелей; он относится к типу A, ф. гр. $Pm3m$, a 12,32 А. Структура состоит из 3-мерного каркаса, содержащего полости диам. 11,4 А, которые разделены округлыми каналами диам. 4,2 А. После удаления воды сохраняется стабильная кристаллич. структура, содержащая связанные друг с другом внутрикристаллич. пустоты, которые занимают ~45% объема. Приводятся данные хим. анализов, рентгеновского (метод порошка) и электронографич. исследований, ИК-спектров поглощения, термич. стабильности. Особенно подробно изучены адсорбционные свойства нового цеолита в отношении способности поглощать молекулы только определенного типа и размера. Исследованы возможности катионных замещений в данном цеолите. Эти свойства изучены при разных т-рах и давлениях. Отмечается практич. значение синтезированного цеолита. В. Франк-Каменецкий

3639. Структура каринтина и барруазитной роговой обманки. Герич, Паулич, Валитци (Die Struktur von Karinthin und einer barroisitischen Hornblende. Heritsch Haymo, Paulitsch Peter, Walitzi Eva-Maria), Tschermaks mineral. und petrogr. Mitt., 1957, 6, № 3, 215—225 (нем.)

Проведено рентгенографич. исследование кристаллич. структур каринтина (I) и барруазитной роговой обманки (II); при исследовании использовались методы вращения и Вейссенберга. Структуры **I** и **II** определены по аналогии с крокидолитом (Whittaker E. J. W., Acta crystallogr., 1949, **2**, 312). Параметры решеток в установке $I2/m$: I a 9,86, b 17,99, c 5,30; β 105°34′; II a 9,90, b 18,04, c 5,33 A, β 106°45′. Координаты атомов в структурах I и II очень близки к таковым в структурах других амфиболов: тремолита, крокидолита и актинолита. Обращено особое внимание на координацию атомов (K, Na), занимающих положение 01/20 (положение A). По мнению авторов, координационное число атомов, находящихся в положении A, должно быть принято равным 10. Кристаллохим. ф-лы: I — $\frac{1}{\infty}(Na_{0,63}K_{0,22})^{[10]}(Ca_{1,75}Na_{0,25})^{[8]}(Mg_{3,31}Fe^{2+}_{0,59}Fe^{3+}_{0,17}\times Al_{0,76}Ti_{0,17})^{[6]}\cdot[(Si_{6,37}Al_{1,63})O_{22,00}]\cdot(OH_{1,76}O_{0,24})$; II — $\frac{1}{\infty}(Na_{0,67}K_{0,03})^{[10]}(Ca_{1,59}Na_{0,41})^{[8]}(Mg_{2,61}Fe^{2+}_{1,21}Fe^{3+}_{0,01}\times Mn_{0,03}Al_{0,90}Ti_{0,15})^{[6]}[(Si_{6,54}Al_{1,46})O_{22,00}](OH_{1,87}O_{0,13})$.

Ю. Пятенко

3640. Рентгенометрическое определение соотношения железо — магний в биотитах. Гауэр (X-ray measurement of the iron-magnesium ratio in biotites. Gower John Arthur), Amer. J. Sci., 1957, **255**, № 2, 142—156 (англ.)

Предложен рентгенографич. метод определения отношения Fe : Mg в биотитах, который основан на определении соотношения интенсивностей рефлексов (004) и (005), которые наиболее чувствительны к замещениям **Fe — Mg** и практически нечувствительны к другим возможным замещениям. При использовании разработанной автором методики приготовления образца и оценки интенсивностей с помощью дифрактометра фирмы Филлипс отношение Fe : Mg может быть определено с точностью $\sim 5\%$. Отмечается, что определение параметров решетки имеет при определении состава биотитов ограниченное значение. Обсуждается влияние разного рода замещений на величины параметров решетки. Найдено, что биотиты из метаморфич. пород имеют несколько больший параметр c, чем из изверженных. Обнаружено, что у биотитов имеется значительно более широкие области изоморфного замещения с мусковитами, чем это ранее предполагалось.

В. Франк-Каменецкий

3641. Изучение кристаллов триэтилендиаминовых комплексов металлов. II. Кристаллическая структура 2D-[CoEn₃]·Cl₃·NaCl·6H₂O. Накацу, Сиро, Сайто, Куроя (Studies on clystals of metallic tris-ethylenediamine-complexes. II. The crystal structure of sodium D-tris-ethylenediamine-cobalt (III) chloride hexahydrate, 2D-[CoEn₃]Cl₃·NaCl·6H₂O. Nakatsu Kazumi, Shiro Motoo, Saito Yoshihiko, Kuroya Hisao), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 2, 158—164 (англ.)

Структура 2D-$[CoEn_3]Cl_3\cdot NaCl\cdot 6H_2O$ (I) (РЖХим, 1956, 46125) расшифрована построением проекций Паттерсона и Фурье и разностных синтезов Фурье с учетом соображений упаковки. Межатомные расстояния и валентные углы: Co—N 1,98—2,00, N—C 1,47—1,48, C—C 1,54 A; Co—N—C 109°, N—C—C 109° и 110,2°, N—Co—N 87,4°. Структура состоит из ионов $(CoEn_3)^{3+}$, $[Na(H_2O)]_6^{2+}$ и Cl^-. 6 атомов N образуют вокруг атома Co искаженный октаэдр. Конфигурация аддендов такая же, как и в D,L-$[CoEn_3]Cl_3\cdot 3H_2O$ (часть I РЖХим, 1957, 7281). Угол между плоскостями, содержащими связи C—N и C—C, составляет 48°. Комплексный ион окружен 9 ионами Cl, из которых 6 располагаются по вершинам тригональной призмы и 3 — по вершинам равностороннего треугольника. Между атомами N и Cl осуществляется водородная связь длиной 3,17—3,19 A. Ион Na окружен 6 молекулами H_2O в виде несколько искаженного октаэдра на расстоянии 2,62A. В структуре имеются трубчатые пустоты в направлении, параллельном оси c, в которых располагаются ионы $[Na(H_2O)_6]^+$ и Cl^-. Аналогично I получено 2L-$[CoEn_3]\cdot Cl_3\cdot NaCl\cdot 6H_2O$ (II). Вращающая способность $[\alpha]D$ для I +138°, для II —133°.

Л. Школьникова

3642. Атомная структура кристаллов комплексных соединений никеля ацидоаминового типа. Порай-Кошиц М. А., Юхно Э. К., Анцишкина А. С., Дикарева Л. М., Кристаллография, 1957 **2**, № 3, 371—381 (рез. англ.)

Приведены результаты рентгенографич. исследования $Ni(C_5H_5N)_4Br_2$ (I), $Ni(C_5H_5N)_4(NCS)_2$ (II), $Ni(NH_3)_4\cdot(NO_2)_2$ (III), $Ni(NH_3)_4(NCS)_2$ (IV), $NH_4[Ni(NH_3)_3\cdot(NCS)_3]$ (V), $(NH_4)_2[Ni(NH_3)_2(NCS)_4]$ (VI). Во всех исследованных соединениях атом Ni имеет октаэдрич. конфигурацию. Кислотные остатки входят во внутреннюю сферу комплекса, причем соединения **III** и **IV** изоструктурны. Группа NCS во всех случаях линейна и присоединяется к атому Ni атомом N. В структурах **V** и **VI** ионы NH_4^+ располагаются в октаэдрич. пустотах и окружены атомами S. Вследствие отсутствия центров симметрии в кристаллах **V** и **VI** определение точных межатомных расстояний было затруднено. Определение межатомных расстояний в соединениях **III** и **IV** показало, что характер хим. связи в них несколько различен: по сравнению с ковалентными связями в $Ni(C_5H_5N)_4Cl_2$ в **III** ослаблена связь Ni—NO_2 (Ni—N 2,15, Ni—NH_3 2,07A), в **IV** Ni—NH_3(Ni—N 2,07; Ni—NH_3 2,15A). В соединении $Ni(NH_3)_3(NCS)_2$ расстояние N—C в изороданидной группе соответствует тройной связи. В соединении **IV**, вероятно, нужно рассматривать связь Ni—N как промежуточную между ионной и ковалентной, а связь N—C как промежуточную между двойной и тройной.

Е. Шугам

3643. Бикоординационные комплексы двухвалентных металлов с тиомочевиной. Нарделли, Кавалька, Брайбанти (Complessi bicoordinati di metalli bivalenti con la tiourea. Nardelli Mario, Cavalca Luigi, Braibanti Antonio), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 11, 1037—1040 (итал.)

Продолжено исследование комплексов 2-валентных металлов с тиомочевиной (РЖХим, 1957, 40403, 40404); приведены предварительные данные рентгенографич. (методы порошка, вращения и Вейсенберга, $\lambda Cu = K_\alpha$ исследования кристаллов $M^{2+}[SC(NH_2)_2]_2Cl_2$, где M — Zn (I), Cd (II) и Pb (III). Параметры ромбич. решетки: I a 12,72, b 13,02, c 5,87 A, ρ (эксп.) 1,976, $Z = 4$, ф. гр. D_{2h}^5 или $C_{2v}^{2,4}$; II 13,07, 6,48, 5,80 A, 2,320, 2, D_{2h}^{18} или C_{2v}^7; III 21,20, 4,06, 12,02 A, 2,781, 4, D_{2h}^{16} и C_{2v}^9. I — III не изотипны, но отмечается заметная связь между структурами I и II.

В. Глазков

3644. Кристаллическая структура рейнеката пиридиния. Такэути, Пепинский (The crystal structure of pyridinium reineckate. Takeuchi Y., Pepinsky R.), Z. Kristallogr., 1957, **109**, № 1, 29—41 (англ.; рез. нем.)

Произведено рентгенографич. исследование $C_5H_5NH[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$. Кристаллы монокл. a 15,52; b 7,64; c 14,64A; β 102,4°, $Z = 4$, ф. гр. $A2/a$. Структура определена построением двумерных синтезов Паттерсона и Фурье. Атомы Cr расположены в центрах симметрии. Ион пиридиния, лежащий на двойной оси, окружен 12 атомами S, 4 из которых координированы с атомами N пиридиния с растояниями 3,36 (2) и 3,60 (2) A. Средние значения расстояний в ионе рейнеката: Cr—N 1,95, N—C 1,15; C—S 1,76, Cr—NH_3 2,11; в ионе пиридиния C—C 1,40; C—N 1,35A. Получены кристаллографич. данные ряда других рейнекатов (приведены ф. гр., a, b, c, β, Z): холина $Icma$; 12,70; 22,80; 6,75; —; 4; тропи-

на *Pmcb*; 11,92; 13,2; 6,87; —; 2; *l*-гистидина $P2_12_12_1$; 12,74; 22,04; 13,18; —; 4; кофеина $P2_12_12_1$; 14,68; 25,30; 7,02; —; 4; цистина $P2_1$; 12,96; 23,70; 13,50; 95°; 2; стрихнина $P2_12_12_1$; 18,10; 22,87; 13,62; —; 8; α-нафтиламина *Pnma*; 12,47; 23,96; 13,74; —; 8; бензидина *C2/c*; 13,82; 15,04; 11,95; 109,2°; 4. М. Дяткина

3645. **Рентгенографическое исследование кристаллов некоторых производных ферроцена. Стручков Ю. Т., Хоцянова Т. Л.**, Кристаллография, 1957, **2**, № 3, 382—383

См. РЖХим, 1958, 210.

3646. **Кристаллические структуры дифенилгалогенониевых соединений. Хоцянова Т. Л., Стручков Ю. Т.**, Кристаллография, 1957, **2**, № 3, 384—385

Приводятся ранее опубликованные данные о структурах $(C_6H_5)_2JCl$ и $(C_6H_5)_2J—J$ (РЖХим, 1957, 47171, 70979). Определены параметры решетки для $[(C_6H_5)_2J]^+BF_4^-$, (I) $[(C_6H_5)_2Br]^+BF_4$ (II) и $[(C_6H_5)_2Cl]^+BF_4$ (III): **I** *a* 6,05, *b* 12,80, *c* 1726А, β 97°15′, *Z* = 4, ф. гр. $P2_1$ *c*; **II** 8,16, 14,80, 10,17, 96°30′, 4, $P2_1/c$; **III** 18,85, 8,51, 21,60, 125°20′, 8, $P2_1/c$. Структура I (определена по проекциям Паттерсона и по трехмерному синтезу Фурье) чисто ионная. Катионы $(C_6H_5)_2J^+$ имеют угловую конфигурацию. Угол $C_6H_5—J—C_6H_5$ ∼ 90°; бензольные кольца выведены из плоскости C—J—C для уменьшения пространственных затруднений. Структура $(C_6H_5)_2JCl \cdot HgCl_2$ определена по проекциям Паттерсона и Фурье. Параметры решетки: *a* 13,50, *b* 5,82, *c* 18,60А, *Z* = 4, ф. гр. $P2_12_12_1$. Молекулы $(C_6H_5)_2JCl$ и $HgCl_2$ теряют свою индивидуальность. Структура — ионная, образованная бесконечными цепочками $[HgCl_3]^- \infty$, тянущимися вдоль $2_1[010]$. Координационные многогранники Hg — искаженные тригон. бипирамиды с общими гранями. Катионы $(C_6H_5)_2J^+$ имеют угловую конфигурацию. Т. Хоцянова

3647. **Электронографический структурный анализ. Пинскер З. Г., Вайнштейн Б. К.**, Кристаллография, 1957, **2**, № 4, 552—572 (рез. англ.)

Обзор. Библ. 84 назв.

3648. **Дифракция нейтронов. 3. Изучение молекулярной структуры. Бейкон** (Neutron diffraction. 3. The study of molecular structure. Bacon G. E.), Research, 1957, **10**, № 6, 241—248 (англ.)

Обзор. Библ. 15 назв. Часть 2 см. РЖХим, 1955, 18220.

3649. **Нейтронографическое изучение текстур, возникающих при отжиге протянутых кубических объемноцентрированных металлов. Суэйлин, Гейслер** (Neutron diffraction study of annealing textures in drawn body-centered-cubic metals. Swalin R. A., Geisler A. H.), J. Metals, 1956, **8**, № 10, Sec. 2, 1259—1263 (англ.)

Изучалось изменение текстуры Mo, Fe и сплава Fe-14% Al в зависимости от т-ры отжига. Выбор нейтронографич. метода исследования обусловливался слабым поглощением нейтронов в исследуемых материалах, что позволило изучать текстуру в относительно крупнозернистых образцах. После рекристаллизации наблюдалась текстура деформации [110] во всех образцах и степень текстурованности увеличивалась с увеличением т-ры отжига. Особый вид текстуры найден у Mo при высоких т-рах отжига. Аномальный дифракционный эффект найден у Fe: при определенной ориентации плоскости (110) интенсивность отражения была много больше, чем в других (тоже отражающих) положениях. Проведен анализ полученных результатов с точки зрения магнетострикционных свойств образцов. Р. Озеров

3650. **Нейтронографическое определение положений атомов водорода в мочевине. Уэршман, Леви, Питерсон** (The positions of hydrogen atoms in urea by neutron diffraction. Worsham J. E., Jr, Levy H. A., Peterson S. W.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 4, 319—323 (англ.)

Проведено нейтронографич. уточнение положения атомов H в молекуле мочевины. Использовался метод проекций Фурье и метод наименьших квадратов. Наименьший фактор достоверности R получен при положениях (ф. гр. $P\bar{4}2_1m$): C в 2 (*c*) *z* = 1,022, O в 2 (*c*) *z* = 0,5968, N в 4 (*e*) *x* = 0,1439, *z* = 0,1832, $H_{(1)}$ в 4 (*e*) *x* = 0,2522, *z* = 0,2839, $H_{(2)}$ в 4 (*e*) *x* = 0,1365, *z* = 0,9724. Подтверждена копланарность молекулы. Расстояние N—H 0,99А, угол C—N—H близок к —120°. Установлено сильное тепловое колебание атомов молекулы. Р. Озеров

3651. **Нейтронографическое изучение гидрата окиси кальция. Бьюсинг, Леви** (Neutron diffraction study of calcium hydroxide. Busing William R., Levy Henri A.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 3, 563—568 (англ.)

Нейтронографическое исследование (методы Фурье и наименьших квадратов) монокристалла $Ca(OH)_2$ при 20 и —140° подтвердило определенную ранее рентгенографически структуру, включая постулированное положение атомов H. Уточненные положения атомов H и O: $z_O = 0,2341$ и $z_H = 0,4248$ (при 20°). Межатомные расстояния (в А): Ca—O 2,371, O—O 3,333, H—H 2,202 и O—H 0,936 (после поправки на асимметрич. тепловое колебание — 0,984). Р. Озеров

3652. **Изучение роста кристаллов при помощи электронного микроскопа. V. Рост кристаллов *н*-пентаконтанола-1. Досон, Уотсон** (The study of crystal growth with the electron microscope. V. The crystal growth of *n*-pentacontanol-1. Dawson I. M., Watson D. H.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A239**, № 1218, 349—364 (англ.)

Изучено влияние ассоциации молекул *н*-пентаконтанола-1 ($C_{50}H_{101}OH$) в р-ре на высоту ступенек, образующихся при его кристаллизации из ряда полярных и неполярных р-рителей (петр. эф., бензола, ксилола, амилацетата, диоксана, *н*- и изопропиловых спиртов, *н*-бутилового и амилового спиртов). Кристаллы образуются непосредственно на формваровой пленке или на стекле испарением капли разб. р-ра. На электронных микрофотографиях, подтененных сплавом Ni — Pd, по длине теней определяют высоту ступенек. Кристаллы, полученные из полярных р-рителей, имеют, как правило, мономолекулярные ступеньки роста, в случае неполярных р-рителей наблюдаются преимущественно бимолекулярные ступеньки роста. Этот результат подтверждает предположение о том, что высота ступенек определяется степенью ассоциации растворенных молекул. Отмечено, что спирт. р-ры не подчиняются этому правилу. Двойниковые образования возникают чаще из неполярных р-рителей, чем из полярных. При кристаллизации из спиртов наблюдается изменение габитуса кристаллов, что, по мнению авторов, связано с присутствием воды в р-рителе. Полиморфизм наблюдается крайне редко. Часть IV см. РЖХим, 1956, 3289. И. Третьяков

3653. **Стереоскопичность и разрешающая способность в электронной микроскопии. Андерсон** (Stéréoscopie et résolution en microscopie électronique. Anderson Thomas F.), Bull. microsc. appl., 1957, **7**, № 2, 21—23 (франц.)

3654. **Непосредственное наблюдение поверхностей металлов с помощью электронов, испускаемых под влиянием ионной бомбардировки. Мёлленштедт, Келлер** (Direkte Sichtbarmachung von Metall-Oberflächen mittels ionenausgelöster Elektronen. Möllenstedt G., Keller M.), Radex Rundschau, 1956, № 4-5, 153—162 (нем.; рез. англ., франц.)

Описана конструкция эмиссионного микроскопа, в котором испускание электронов с поверхности металлич. шлифов происходит под влиянием бомбардировки пучка ионов, направленного на образец под углом $\sim 20°$ к его поверхности. Яркость изображения данного участка образца сильно зависит от величины угла между нормалью к поверхности этого участка и направлением пучка ионов, поэтому получаемые снимки хорошо воспроизводят рельеф исследуемой поверхности. Разные металлы при условии полной чистоты их поверхности обладают различной эмиссией и вследствие этого становятся различимыми на изображении. Описанным методом исследованы поверхности массивных образцов Pt, Al, а также сплавов Fe — Cu и Fe — Ni — Cr. И. Третьяков

3655. **Новый метод приготовления тонких металлических пленок для электронно-микроскопических исследований и его применения. Такахаси, Кадзато, Асинума, Ватанабэ** (Nouvelle méthode de préparation de films métalliques minces pour la microscopie électronique et applications. Takahashi N., Kazato K., Ashinuma K., Watanabe M.), Bull. microsc. appl., 1957, 7, № 2, 29—33 (франц.)

3656. **Автоэлектронная эмиссия с ртутных усиков. Гомер** (Field emission from mercury whiskers. Gomer Robert), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 1333—1334 (англ.)

При конденсации паров Hg в вакууме на охлаждаемой до низкой т-ры W-ножке электронного проектора образуются ртутные усики, автоэлектронные изображения которых можно наблюдать на экране. Усики представляют собой монокристаллич. нити с диам. $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ *см* и длиной 0,1 *мм*. Их рост происходит путем миграции атомов Hg, ударяющихся об их боковую поверхность, к винтовой дислокации, находящейся на конце усика. Постоянство числа образующихся усиков, по мнению авторов, указывает на то, что зародыши образуются в местах разрыва окисной пленки на поверхности W. В пульсирующих полях наблюдаются упругий изгиб и вращение усиков. И. Третьяков

3657. **Подвижность и адсорбция водорода на вольфраме. Гомер, Уэртман, Ланди** (Mobility and adsorption of hydrogen on tungsten. Gomer R., Wortman R., Lundy R.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 1147—1164 (англ.)

Поверхностная диффузия водорода на W изучена при низких т-рах в отпаянном электронном проекторе, погруженном в криостат с жидким He. Источником H_2 служил нагревавшийся в Pt-тигле гидрид Zr; благодаря низкой т-ре острия H_2 покрывал только часть поверхности острия, обращенную к струе H_2. При покрытиях, значительно превышающих монослой, уже при т-рах $< 20°$ K наблюдается равномерное движение резкой границы, происходящее путем миграции физически адсорбированного слоя водорода поверх хемосорбированного слоя к границе последнего; при этом все новые физически адсорбированные молекулы переходят в хемосорбированное состояние. При толщине исходного слоя ~ 1 монослой диффузия начинается при $\sim 180°$ K и протекает путем движения резкой границы радиально от граней (110); наибольшая скорость наблюдается в направлении граней (211), наименьшая — в направлении граней (111). Энергия активации (E) этого процесса ~ 6 *ккал/моль*. При еще меньших покрытиях диффузия происходит без резкой границы с $E \approx 16$ *ккал/моль*. В зависимости от типа грани E диффузии составляет 10—20% от энергии связи атомов H с поверхностью. Начальная теплота хемосорбции ~ 64 *ккал/моль*; она быстро падает с увеличением заполнения. Из опытов по низкотемпературной диффузии следует, что $\sim 75\%$ хемосорбционного слоя образуется при т-рах $< 20°$ K без заметной E. Рассматриваются некоторые применения полученных результатов к выяснению механизма каталитич. р-ций, протекающих с участием водорода, адсорбированного на W. И. Третьяков

3658. **Определение сил связи и искажений решетки в некоторых тугоплавких соединениях алюминия и титана и твердых растворах на их основе. Уманский Я. С., Николаева С. М.** (Az atomok közötti kötésşzilárdság eş a rácstorzulás meghaţarozasa nehány nagy olvadáspontu Al-es Ti- t artalmú fémes vegyület, valamint ezek szilárd oldatai esetén. Umanszkij J. Sz., Nikolajeva Sz. M.), Kohász. lapok, 1955, 10, № 12, 530—533 (венг.)

По относительной интенсивности интерференций рентгеновских лучей при разных т-рах определены характеристич. т-ры некоторых сплавов. Ci-Al, Ni-Al и Ti-C. Вычислены силы связи в этих сплавах и изучена зависимость между силами связи, статич. искажениями решетки и составом сплава. Р. З.

3659. **Влияние свободных концов на частоты колебаний одномерных решеток. Уоллис** (Effect of free ends on the vibration frequencies of one-dimensional lattices. Wallis Richard F.), Phys. Rev., 1957, 105, № 2, 540—545 (англ.)

3660. **К теории твердых растворов на основе переходных металлов. Боровский И. Б., Гуров К. П.,** Физ. металлов и металловедение, 1957, 4, № 1, 187—189

3661. **Измерение внутреннего потенциала электронным интерферометром. Мёлленштедт, Келлер** (Elektroneninterferometrische Messung des inneren Potentials. Möllenstedt G., Keller M.), Z. Phys., 1957, 148, № 1, 34—37 (нем.)

3662. **Энергетическое распределение нейтронов, рассеянных парамагнитными веществами. Брокхауc** (Energy distribution of neutrons scattered by paramagnetic substances. Brockhouse B. N.), Phys. Rev., 1955, 99, № 2, 601603 (англ.)

См. РЖФиз, 1956, 34111.

3663. **Вычисление структуры полос «сложных» кристаллов. Сигалл** (Calculation of the band structure of «complex» crystals. Segall B.), Phys. Rev., 1957, 105, № 1, 108—115 (англ.)

3664. **Стехиометрия интерметаллических полупроводников. Ходжкинсон** (The stoichiometry of intermetallic semiconductors. Hodgkinson R. J.), J. Electronics, 1956, 1, № 6, 612—624 (англ.)

3665. **Испарение примесей из полупроводника. Леговец, Шени, Зулиг** (Evaporation of impurities from semiconductors. Lehovec K., Schoeni K., Zuleeg R.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 4, 420—423 (англ.)

Получены ур-ния для распределения примесей в полупроводнике, с поверхности которого эти примеси могут испаряться. И. Ф.

3666. **Распределение концентрации примесей в кристалле, приготовленном с помощью зонного плавления в случае, когда примесь находится только в первой зоне. Кремпаский** (Koncentrácia prímesí v kryštáli pripravenom zonálnou tavbou pri znečistení len prvej zóny. Krempaský Július), Mat.-fys. časop., 1957, 7, № 1, 7—15 (словацк.; рез. русск., нем.)

Выведены ф-лы для расчета конц-ии примеси в кристалле, приготовленном с помощью зонного плавления, с начальной примесью только в первой зоне. Для некоторых случаев конц-ии вычислены и графически изображены. Кроме очень сложных формул точного решения, даны и приближенные ф-лы, применимые для быстрого вычисления конц-ии даже в случае, когда неизвестны конц-ии после предшествующего плавления. Резюме автора

3667. Совершенствование методов рентгеновской спектроскопии (Совещание в Институте кристаллографии). Нарбутт К. И., Вестн. АН СССР, 1957, № 5, 108—110

3668. Теплопроводность металлов при низких температурах. Отклонения от идеальности. Розенберг (The thermal conductivity of metals at low temperatures. Deviations from ideal behaviour. Rosenberg H. M.), Philos. Mag., 1957, **2**, № 16, 541—547 (англ.)

Измерена теплопроводность монокристаллов Zn и Cd при 2—20° K. Результаты представлены на кривой зависимости *WT* от T^3, где *W* — термич. сопротивление, *T* — абс. т-ра. Полученная кривая состоит из двух прямолинейных участков; угол наклона α при низкой т-ре в 3 раза меньше, чем при высокой. Для Cd изменение α происходит при $T^3 \approx 80$, для Zn при $T^3 \approx 150$. Измерение α связано с изменением θ Дебая; увеличение α сопровождается резким уменьшением θ при тех же т-рах. А. Золотаревский

3669. Структура спектра поглощения KCl и NaCl с примесью AgCl. Бубакова (Struktura absorpčního spektra KCl a NaCl znečištěných AgCl. Bubáková Růžena), Českosl. časop. fys., 1956, 6, № 5, 596—597; Чехосл. физ. ж., 1957, 7, № 1, 110—111

Исследован спектр поглощения (СП) монокристаллов KCl и NaCl, содержащих примесь ионов Ag^+, введенных диффузией из поверхностного слоя AgCl при 660—750°. Ионы Ag^+ дают широкую полосу поглощения, расширяющуюся с ростом конц-ии Ag^+ и совпадающую со СП AgCl (210—310 *мμ*) на поверхности кристалла. После аддитивного окрашивания в парах K или Na кристаллы приобретают переменную по толщине окраску. В направлении от поверхности к середине кристалла чередуются следующие зоны окраски: коричневая, желтая, бесцветная и голубая. СП коричневых и желтых участков походит на СП тонких слоев Ag (Кириллов Е. А. Тонкая структура в спектре поглощения фотохимически окрашенного галоидного серебра. Изд-во АН СССР, 1954): наблюдается резкий минимум при 320—330 *мμ* и тонкая структура в области 330—500 *мμ*. На этом основании коричнево-желтая окраска приписана кол. Ag, что подтверждается расчетом кривой поглощения по теории Ми. Поглощение прозрачной части лежит в УФ-области и обусловлено *A*-центрами (Кац М. Л., Докл. АН СССР, 1952, 85, 539). В СП голубого участка кристалла имеется *F*-полоса. При нагревании она исчезает, а бесцветный участок желтеет вследствие коагуляции Ag. Колл. Ag выделяется по границам блоков. В. Свиридов

3670. О колебательной «структуре» спектров поглощения кристаллов, окраска которых вызвана изоморфными примесями. Грум-Гржимайло С. В., Еникеева М. Г., Кристаллография, 1957, **2**, № 1, 186—189

Продолжены исследования (РЖХим, 1956, 31784) колебательной структуры широких полос примесного поглощения кристаллов в поляризованном свете. При 100° K в спектрах корунда, содержащего до $\sim 2\%$ Cr_2O_3, максимумы структуры наблюдаются только в обыкновенной волне, причем их положение не зависит от конц-ии Cr_2O_3. В спектрах корунда с изоморфными примесями Ni, Mn и Ti структура не обнаружена. В спектре кианита для света с колебаниями по n_g и по n_m наблюдаются 2 широкие колоколообразные полосы поглощения, совпадающие с гауссовой кривой ошибок. На длинноволновой ветви полосы поглощения, лежащей в желтой части спектра, для света с колебаниями по n_m имеются 5 сильно поляризованных эквидистантных узких максимумов поглощения, возможно, принадлежащих колебательной структуре. Однако в синей области спектра имеются узкие, но не эквидистантные максимумы. Сделан вывод, что результат для корунда с примесью Cr_2O_3 подтверждают теорию примесного поглощения (РЖХим, 1955, 39590). Отсутствие структуры в спектрах ряда минералов приписано низкой конц-ии примеси. А. Х.

3671. Осаждение в вакууме пленок соединений аминоантрахинона на кварц. Эджертон, Роч (Vacuum deposition of aminoanthraquinone compounds on quartz. Egerton G. S., Roach A. G.), Nature, 1957, **179**, № 4557, 491—492 (англ.)

3672. 2-я зеленая полоса в спектре фотолюминесценции ZnS. Томлинсон, Уайт (The green-2 band in the ultraviolet luminescence of zinc sulphide. Tomlinson T. B., White E. A. D.), J. Electronics, 1957, **2**, № 4, 404—405 (англ.)

Продолжены исследования 2-й зеленой полосы люминесценции (Л) ZnS-(Cu,Cl) (РЖХим, 1957, 43853). В результате нагревания ZnS- (0,01 вес.% Cl, 0,05 вес.% Cu) в атмосфере H_2S в запаянной трубке при 1200° с градиентом т-ры ~ 6 *град/см* на стенках трубки образуются мелкие кристаллики ZnS-(Cu, Cl) с переменной по длине трубки конц-ией Cu. Цвет Л изменяется от зеленого при низкой конц-ии Cu (холодный конец трубки) до синего при высокой конц-ии Cu. При охлаждении до —183° область синей Л расширяется в сторону низких конц-ий Cu. При нагревании область зеленой Л расширяется в сторону высоких конц-ий Cu, область синей Л сужается, и вместо нее со стороны высоких конц-ий Cu появляется и все более расширяется область 2-й зеленой полосы Л. В случае кристаллов, содержащих 0,047 вес.% Cu и соответственно более высокие конц-ии Cl, 2-я зеленая полоса наблюдается уже при 20°. При —183° она вытесняется синей полосой. Так как 1-я и 2-я зеленые полосы имеют одинаковый спектральный состав и при повышении т-ры усиливаются за счет подавления синей полосы, то авторы заключают, что обе эти полосы обусловлены одним и тем же центром свечения. Появление 2-й зеленой полосы зависит только от конц-ии центров свечения и т-ры, что объяснено взаимодействием Cu- и Cl-центров. А. Хейнман

3673. Вспышечное разгорание свечения в цинк-сульфидных фосфорах и двухступенчатый механизм возбуждения. Толстой Н. А., Докл. АН СССР, 1956, **111**, № 3, 582—584

С помощью новой методики (РЖХим, 1957, 18331) обнаружено, что вспышечное разгорание (ВР) длинноволновой полосы свечения (Толстой Н. А., Феофилов П. П., Докл. АН СССР, 1949, 68, 285) наблюдается у целого ряда фосфоров на основе ZnS (возбуждение λ 365 *мμ*), напр. у ZnS-Ni; ZnS-Ni, Ag; ZnS-Co; ZnS-Fe; ZnS-Eu; ZnS-P; ZnS-Cu и у безактиваторного ZnS. Рассмотрены характеристики ВР и предложен механизм свечения фосфоров, обладающих ВР. Первичное действие возбуждающего света переводит электроны из зоны проводимости (или с невозбужденных активаторных уровней) на локальные уровни (ЛУ). Число электронов на ЛУ ограничивается тем, что они выбрасываются с ЛУ в зону проводимости при вторичном действии возбуждающего света и спонтанно уходят на уровни вспышки. Возможны также безызлучательные переходы с ЛУ и уровней вспышки в валентную зону. С помощью этой модели объяснены явление ВР и характеристики фосфоров. Указано, что ВР есть автостимуляция возбуждающим светом. А. Хейнман

3674. Длина диффузионного смещения экситонов в кристаллах антрацена. Агранович В. М., Кучеров И. Я., Файдыш А. Н. (Довжина дифузійного зміщення екситонів у кристалах антрацену. Агранович В. М., Кучеров І. Я., Файдиш О. М.),

Укр. фiз. ж., 1957, 2, № 1, 61—67 (укр.; рез. русск., англ.)

В продолжение ранее опубликованной работы (РЖХим, 1956, 57373) исследована зависимость относительных квантовых выходов B люминесценции твердых р-ров нафтацена (I) в антрацене (II) от конц-ии I в интервале $1{,}5\cdot10^{-6} - 4{,}7\cdot10^{-4}$ моль/моль при возбуждении λ 365 *mμ*. B чистого II принят за 1. В указанном интервале конц-ий B_{II} изменяется от 0,84 до 0,04, а B_I — от 0,08 до 0,715. Исследована также зависимость B от коэф. поглощения k света для λ 313, 366 и 405 *mμ*. С ростом k B_{II} растет, а B_I уменьшается. Теоретич. ур-ния для зависимости B_I и B_{II} от конц-ии I и k получены путем решения ур-ния диффузии экситонов $D(d^2f/dx^2) + \Phi_0 \exp(-kx) - fp = 0$, где $f(x)$ — конц-ия экситонов, D — коэф. диффузия, Φ_0 — кол-во экситонов, возбужденных в 1 *см*³ за 1 сек. при $x = 0$, p — вероятность исчезновения экситона за 1 сек. в результате высвечивания в молекулах II, захвата в I и тушения. Теория удовлетворительно согласуется с опытом. Из этих же ур-ний найдено, что диффузионная длина экситона в I равна $\sim 0{,}15$ μ. Наблюденная зависимость B_I и B_{II} от k объяснена тем, что с ростом k уменьшается глубина образования экситонов, т. е. увеличивается вероятность их выхода на поверхность, где они высвечиваются преимущественно в молекулах II. А. Хейнман

3675. **Об ориентации излучающих диполей в кристаллах с низкой симметрией. Хельвеге** (Über die Orientierung strahlender Dipole in Kristallen niedriger Symmetrie. Hellwege K.-H.), Z. Phys., 1955, 143, № 3, 340—347 (нем.)

3676. **Поглощение света кристаллами галогенидов серебра при повышенных температурах. Матеец** (Lichtabsorptionsmessungen an Halogensilberkristallen bei höheren Temperaturen. Matejec R.), Z. Phys., 1957, 147, № 5, 593—599 (нем.)

3677. **Фотоэффекты в интерметаллических соединениях. Фредериксе, Блант** (Photoeffects in intermetallic compounds. Frederiske H. P. R., Blunt R. F.), Proc. IRE, 1955, 43, № 12, 1828—1835, 1976 (англ.)

Обзор. Библ. 40 назв. В. К.

3678. **Механизм проводимости окислов переходных металлов, содержащих Li в твердом р-ре. Хейкс, Джонстон** (Mechanism of conduction in Li-substituted transition metal oxides. Heikes R. R., Johnston W. D.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 3, 582—587 (англ.)

Изучено влияние введения Li в решетку окислов MnO, CoO, NiO, CuO на их электрич. свойства. Методом спекания, описанным ранее (РЖХим, 1957, 26136) получены окислы состава $Li_xMn_{-x}O$ ($0 \leqslant x \leqslant 0{,}35$ $Li_xCo_{1-x}O$ ($0 \leqslant x \leqslant 0{,}20$), $Li_xNi_{1-x}O$ ($0 \leqslant x \leqslant 0{,}15$) и $Li_xCu_{1-x}O$ ($0 \leqslant x \leqslant 0{,}02$). Рентгеноструктурный анализ показывает, что все образцы однофазны и параметры решетки в каждой системе монотонно уменьшаются при увеличении конц-ии Li. На основании данных, полученных для $Li_{0,2}Co_{0,8}O$, авторы полагают, что во всех изученных системах имеется ближний порядок, при котором каждый ион Li окружен бо́льшим числом ионов переходного металла (M), чем при хаотич. распределении последних. Энтальпия активации проводимости ΔH всех образцов резко возрастает вблизи антиферромагнитной точки Кюри. При введении Li ΔH и сопротивление образцов сначала резко падают, достигая постоянного значения при содержании $\sim 2\%$ Li. Это начальное падение возрастает в ряду MnO, CoO, NiO, CuO. Анализ эксперим. результатов показывает, что модели проводимости Вервея (Verwey E. J. W. et al., Phillips Res. Repts, 1950, 5, 173) и Морина (РЖХим, 1956, 6242) не применимы к этим в-вам. Предложен механизм проводимости, согласно которому последняя обусловлена термически активированной диффузией дырок, которые захватываются локальными деформациями решетки, созданными полем самих дырок (самолокализация). Принимается, что дырка перемещается от иона M^{3+} к иону M^{2+} (M — переходный металл). Величина ΔH есть работа, необходимая для смещения ионов, окружающих M^{3+}, в такое положение, какое они занимают вокруг иона M^{2+} (т. е. это работа уменьшения локальной деформации вокруг дырки до нулевого значения). А. Хейнман

3679. **Особенности поляризации кристаллов сегнетовой соли с примесями. Константинова В. П., Юрин В. А.,** Кристаллография, 1957, 2, № 2, 294—296

Примеси Cu^{2+} сильно влияют на электрич. свойства сегнетовой соли (I). Из р-ра I, содержащего 2% $CuCO_3$, вырастают кристаллы голубого цвета с неравномерной окраской. Интенсивность окраски весьма высока в пирамиде роста грани *c* (001), убывая в пирамиде роста других граней в порядке (001), (210), (110), (100) и (010). Образцы, вырезанные из пирамиды роста грани *c* (001), имеют самую низкую диэлектрич. проницаемость, наиболее узкий температурный интервал сегнетоэлектрич. области и дают аномальные двойные петли гистерезиса, аналогичные петлям у антисегнетоэлектриков. Отжиг при 40° устраняет аномалии, а хранение при 18° восстанавливает их. С уменьшением интенсивности окраски аномалии уменьшаются. Аномальная поляризация приписана напряжениям решетки, вызванным примесями. А. Х.

3680. **Синтез монокристаллов двойного сульфата гуанидина и алюминия. Шапелль, Шолло** (Synthèse de monocristaux de sulfate double de guanidine et d'aluminium. Chapelle Jean, Chollot Bernard), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 9, 1185—1187 (франц.)

Монокристаллы двойного сульфата гуанидина и Al (I), обладающие хорошими сегнетоэлектрич. свойствами и достаточно совершенной структурой, получены охлаждением насыщ. р-ра I в 0,1 н. H_2SO_4, содержащего 0,01 *моль/л* $Cr_2(SO_4)_3$. При 20° растворимость I равна $\sim$ 750 *г/л*. Она мало изменяется до 60° и резко возрастает между 60 и 100°. Исходный р-р должен иметь наибольшую возможную т-ру. Приведена петля гистерезиса I для частоты 50 *гц* и максим. поля 4500 *в/см*. Форма петли не зависит от толщины и положения исследуемого участка кристалла. А. Хейнман

3681. **Влияние гидростатического давления на гистерезисную петлю гексагидрата двойного сульфата гуанидина и алюминия. Мерз** (Effect of hydrostatic pressure on the hysteresis loop of guanidin aluminum sulfate hexahydrate. Merz Walter J.), Phys. Rev., 1956, 103, № 3, 565—566 (англ.)

Исследовано влияние давления на форму и величину гистерезисной петли для гексагидрата двойного сульфата гуанидина и алюминия при 60-периодном токе. Найдено, что самопроизвольная поляризация P_s и коэрцитивная сила E_c увеличиваются с увеличением давления и уменьшением т-ры. При сокращении оси поляризации *c* увеличивается дипольный момент вдоль этой оси. А. В.

3682. **Анизотропия в поляризованной керамике $BaTiO_3$. Марутакэ, Икэда** (Anisotropy in polarized barium titanate ceramics. Marutake Masakazu, Ikeda Takuro), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 3, 233—240 (англ.)

3683. Переходные эффекты в ионной проводимости анодно-окисленных пленок в сильных полях. **Дьюалд** (Transient effects in the ionic conductance of anodic-oxide films at high fields. Dewald J. F.), Phys. and Chem. Solids, 1957, **2**, № 1, 55—56 (англ.)

3684. Ориентация доменов и макросимметрия свойств сегнетоэлектрических монокристаллов. **Желудев И. С., Шувалов Л. А.**, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, **21**, № 2, 264—274

3685. Характер изменения доменной структуры сегнетовой соли в переменных электрических полях. **Желудев И. С., Ситько Р. Я.**, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, **21**, № 2, 286—288

Приведены результаты микрокиносъемки доменной структуры сегнетовой соли на частоте 32 и 1000 *гц*.

А. Хейнман

3686. Некоторые детали доменного строения кристаллов сегнетовой соли (по оптическим наблюдениям). **Чернышева М. А.**, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, **21**, № 2, 289—292

3687. Опыты по поляризации и распаду электретов. **Уайзман, Фистер** (Experiments on the polarization and decay of electrets. Wiseman G. G., Feaster G. R.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 3, 521—527 (англ.)

3688. О магнитных свойствах сульфидов хрома. **Юдзури, Хиронэ, Ватанабэ, Нагасаки, Маэда** (On the magnetic properties of chromium sulfides. Yuzuri Motoyoshi, Hirone Tokutaro, Watanabe Hiroshi, Nagasaki Seizo, Maeda Seijiro), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 4, 385—389 (англ.)

Исследовалась природа магнитного превращения в $CrS_{1,17}$ (I), состоящего в исчезновении спонтанного магнитного момента I при охлаждении ниже —120°. Изменения структуры в точке превращения отсутствуют. Как выше, так и ниже точки превращения I обладает решеткой типа NiAs (*a* 3,45, *c* 5,76 A) со сверхструктурой, параметры которой в $2\sqrt{3}$ и в 2 раза больше, чем соответственно параметры *a* и *c* основной решетки. Теплота превращения очень мала (7 *кал/моль*). По-видимому, переход связан с внезапным изменением угла между направлениями магнитных моментов подрешеток ионов Cr^{2+} и Cr^{3+}.

Ш. Коган

3689. Магнитные свойства $MnAu_3$. **Мейер** (Propriétés magnétiques de $MnAu_3$. Mayer André J.-P.), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 15, 2028—2031 (франц.)

Кубическая фаза $MnAu_3$ (устойчивая выше 625°) является ферромагнетитом с т-рой Кюри 120° K. Низкотемпературная фаза, которая обладает, по-видимому, тетрагональной решеткой, обнаруживает антиферромагнитную т-ру Кюри при 145° K. В интервале 600—900° K зависимость χ от т-ры следует закону Кюри — Вейсса с константами $C = 3{,}62 \cdot 10^{-3}$ и $\Theta = 235°$ K. На основании измерений зависимости χ от т-ры и напряженности поля делается вывод о том, что низкотемпературная фаза $MnAu_3$ является метамагнетиком, т. е. антиферромагнетиком со слабым взаимодействием между магнитными подрешетками. Поле, необходимое для того, чтобы разрушить это взаимодействие, оценивается косвенным образом в $\sim 60\,000$ *э*.

Ш. Коган

3690. Сравнение и оценка абсолютных величин парамагнитного резонансного поглощения в некоторых порошках. **Сундарамма** (Comparison and evaluation of the absolute values of paramagnetic resonance absorption in some powders. Sundaramma K., miss), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, **A44**, № 5, **345—350** (англ.)

Предлагается простой способ вычисления отношения $\chi_1'' : \chi_2''$ для двух в-в (1 и 2). Для этого нужно измерить χ'' (в отн. ед.) при двух значениях постоянного магнитного поля чистых образцов 1 и 2 и для смеси 1 с 2 известного состава. Метод становится тем точнее, чем сильнее отличаются друг от друга по форме кривые 1 и 2. По сравнению с методами, применявшимися ранее, данный метод удобен тем, что для получения χ'' в абс. единицах достаточно знать абс. значение χ'' лишь для одного какого-нибудь в-ва. Предварительные опыты, проведенные автором с порошками солей Mn, Cu и Cr, дали воспроизводимые результаты, хорошо совпадающие с некоторыми известными данными.

Л. Шекун

3691. Распределение катионов в феррошпинелях. Теоретическая часть. **Каллен, Гаррисон, Крисман. Магниево-марганцевые ферриты.** **Крисман, Гаррисон** (Cation distributions in ferrospinels. Theoretical. Callen Herbert B., Harrison S. E., Kriessman C. J. Magnesium-manganese ferrites. Kriessman C. J., Harrison S. E.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 4, 851—856, 857—860 (англ.)

I. Рассмотрена модель смешанного феррита $X_xY_y\ Fe_2O_4$, где *X*, *Y* — 2-зарядные ионы, а $(x + y) = 1$. На основе положений статистич. термодинамики строится термодинамич. потенциал U^*, являющийся функцией т-ры, давления и распределения обоих ионов между октаэдрич. и тетраэдрич. позициями в решетке шпинели. Выясняется вид зависимости U^* от распределения катионов в предположении, что спектр колебаний кристаллич. решетки носит характер дебаевского спектра. Из условий термодинамич. равновесия (минимум U^* по отношению к конц-ии каждого катиона в октаэдрич. позиции) определяется зависимость распределения обоих катионов между различными позициями в решетке от т-ры. В левую часть полученного выражения входят конц-ии, а в правую, кроме т-ры, входят производные по конц-ии от C_v и от той части внутренней энергии u_1, которая не зависит от колебаний решетки и в которую входят энергия кулоновского расталкивания зарядов ионов, энергия ковалентной связи, борновская энергия расталкивания и энергия магнитного обменного взаимодействия. Измерив экспериментально зависимость распределения катионов от т-ры, можно определить зависимость u_1 от конц-ий ионов в различных позициях решетки.

II. Измерена зависимость намагниченности насыщения ферритов системы $Mg_xMr_{1-y}Fe_2O_4$ от т-ры закалки в интервале 400—1400°. Из этих данных получено распределение ионов Mg между октаэдрич. и тетраэдрич. позициями в решетке шпинели. Результаты использованы в выражении для температурной зависимости конц-ии, полученном в части I, с целью определения зависимости энергии u_1, в которую не входят тепловые колебания решетки, от конц-ии ионов Mg в октаэдрич. позициях. Если спектр колебаний носит характер дебаевского и соответствующая характеристич. т-ра не зависит от вышеуказанной конц-ии η и если теплоемкость G_v также не зависит от η, то u_1 пропорциональна η.

Е. Мазель

3692. Проверка появившегося в литературе сообщения о ферромагнетизме $Li_xNi_{1-x}O$. **Януш, Хейкс, Джонстон** (Reinvestigation of reported ferromagnetism in $Li_xNi_{1-x}O$. Janusz T. P., Heikes R. R., Johnston W. D.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 4, 973—974 (англ.)

Цель работы — проверка появившегося ранее сообщения (РЖХим, 1957, 11048) о наличии ферромаг-

нитных свойств у твердого р-ра Li в NiO ($1{,}02 \cdot 10^{21}$ *см*$^{-3}$ Li^{+}). Восприимчивость образцов NiO, содержащих $\sim 10^{21}$ *см*$^{-3}$ Li^{+}, в интервале 190—480° К слабо зависит от т-ры и с точностью до погрешностей опыта не зависит от поля. Авторы делают вывод об отсутствии ферромагнетизма в системе $Li_xNi_{1-x}O$.

Ш. Коган

3693. **Выращивание кристаллов кремния с помощью метода пиролитического осаждения из газовой фазы. Сангстер, Маврик, Крауч** (Growth of silicon crystals by vapor phase pyrolytic deposition method. Sangster R. C., Maverick E. F., Croutch M. L.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 5, 317—319 (англ.)

Описывается метод выращивания кристаллов Si путем взаимодействия газообразных $SiBr_4$ и H_2 на поверхности монокристаллич. Si-стержня при высоких т-рах по ур-нию $2H_2 + SiBr_4 = Si + 4HBr$. Описана применная установка для выращивания; дается полуэмпирич. анализ процесса осаждения, а также разбирается влияние вариации различных параметров на ход процесса кристаллизации из газовой фазы. Установлено, что монокристаллич. нарастание Si на монокристаллич. затравочном Si-стержне со скоростью 0,125—0,25 *мм/час* происходит при внутреннем диаметре реакционной трубки 25 *мм*, конц-ии $SiBr_4$ 0,6—1,0 мол.%, скорости течения струи H_2 1,5 *л/мин* и т-ре Si-стержня 1000—1200°. Можно также получить дендритный рост на стержнях из Si и Ta при внутреннем диаметре реакционной трубки 25 *мм*, конц-ии $SiBr_4$ 0,3 мол.%, скорости течения струи H_2 1,0—1,5 *л/мин* и т-ре образца 1275°. Отдельные дендритные кристаллы имеют размеры 0,25—0,5 *мм* и могут быть использованы в некоторых точечно-контактных схемах.

Л. Цинобер

3694. **Исследование динамики некоторых элементарных процессов роста и испарения кристаллов. Лемлейн Г. Г., Дукова Е. Д., Чернов А. А.**, Кристаллография, 1957, **2**, № 3, 428—436 (рез. англ.)

Описаны результаты исследования (с помощью микрокиносъемки) образования спиральных дислокаций и взаимного сближения и уничтожения 2 дислокаций с противоположными знаками. Определена и интерпретирована зависимость скорости движения ступени дислокации от толщины соответствующего слоя. Изучено поведение капель расплава на поверхности кристалла и их взаимодействие со ступенями. Описаны некоторые результаты наблюдения процесса спирально-слоистого испарения. Дано полуколич. рассмотрение нестационарных процессов роста и испарения в применении к переходу от спирального роста к спиральному испарению.

По резюме авторов

3695. **О выращивании искусственных кристаллов кварца. Надь, Тарьян** (Über die Züchtung künstlicher Quarzkristalle. Nagy J., Tarján I.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1957, **6**, № 3-4, 485—488 (нем.)

Приведены результаты 12 опытов по выращиванию кварца в автоклавах длиной 28 и диам 1,9 *см* из водн. р-ра 5% Na_2CO_3 + 0,4% KOH на затравочных пластинах AT-срезов. Данные, полученные авторами, находятся в удовлетворительном соответствии с более ранними данными (Kennedy G., Econ. Geol., 1950, **45**, 629). Опыты, проводившиеся при различных заполнениях (40—80%) и при низких т-рах, показали монотонное возрастание растворимости с повышением т-ры. Скорость роста кристаллов в этих условиях незначительна. При низких заполнениях и высоких т-рах, в полном соответствии с данными Кеннеди, наблюдалось явление обратной растворимости. При средних значениях заполнения и т-ры (эти условия являются наиболее благоприятными для промышленного выращивания кристаллов кварца) была достигнута скорость роста 1 *мм* в сутки по оси *Z*, что является, по мнению авторов, наивысшим значением, полученным до сего времени.

Л. Цинобер

3696. **Кристаллографический и геологический факторы при росте гранатов из Центрального Пертшира. Раст, Стерт** (Crystallographic and geological factors in the growth of garnets from central Perthshire. Rast N., Sturt B. A.), Nature, 1957, **179**, № 4552, 215 (англ.)

Изучались кристаллы гранатов из графитизированных известняков Центрального Пертшира. Кристаллы, как правило, состоят из двух зон — внутренней и внешней. Авторы полагают, что кристаллы включений внутренней зоны образовались в предгранатовую стадию. Кристалл граната в быстро растущих секторах обрастал кристаллы включений и не взаимодействовал с ними. В медленно росших секторах происходило растворение захваченных кристаллов. Включения из наружной зоны росли одновременно с ростом граната. Изогнутость этих кристаллов является следствием вращения зерен граната во время роста. Динамич. фактор вращения оказывал влияние также на величину кристаллов в наружной зоне, которая, как правило, больше, чем величина кристаллов включений во внутренней зоне.

Л. Цинобер

3697. **Тела растворения и анизотропия скорости растворения в тетрагональных кристаллах олова. Ямамото, Ватанабэ** (On the solution-body phenomenon and anisotropy of solution rate in tetragonal tin crystal. Yamamoto Mikio, Watanabe Jiro), Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ., 1956, A8, № 4, 271—279 (англ.)

3698. **Кристаллы реальгара из Македонии. Лабунцов А. Н.**, Тр. Минералог. музея. АН СССР, 1957, вып. 8, 159—161

Приведены результаты гониометрич. изучения 3 крупных и хорошо образованных кристаллов реальгара из Македонии.

Ю. Пятенко

3699. **Современная физика о дислокации (в кристаллах). Судзуки** (轉位を中心とする最近の物性物理學. 鈴木平), 科學, Кагаку, 1957, 27, № 5, 218—224 (японск.)

Обзор. Библ. 47 назв.

3700. **Асимметрический эффект при эпитаксии D-камфоры на биотите и кальците. Клебер, Мейер** (Asymmetieeffekte bei der Epitaxie von d-Campher auf Biotit und Calcit. Kleber W., Meyer K.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 13, 373—374 (нем.)

В связи с изучением взаимодействия асимметричных комплексов с гранями кристаллов (РЖХим, 1957, 62969) проведено исследование нарастания энантиоморфной D-камфоры (вид симметрии 32) на плоскости спайности биотита и кальцита. Нарастание осуществлялось из газовой фазы при $\sim 40°$ в закрытой трубке на свежую плоскость спайности минерала. На биотите установлена совершенная эпитаксия D-камфоры при нарастании плоскостью (0001) в двух зеркально-симметричных ориентировках под углом $\sim (\pm)19°$ оси [100] D-камфоры к следу от плоскости (010) биотита. Дано структурногеометрич. объяснение такого срастания. Отмечается, что 2 симметричные по отношению к (010) биотита ориентировки D-камфоры встречаются с различной частотой: левое положение 90% и правое 10%. На кальците эпитаксия D-камфоры обнаружена не столь отчетливо, однако здесь встречены 2 ориентировки, зеркально-симметричные по отношению к следу плоскости симметрии на (1011) кальцита. Меньшая частота закономерных срастаний обусловлена большими расхождениями в межатомных расстояниях (максим. расхождение 8,4%). Установлено, что зеркально-равные эпитаксич. ориентировки энантиоморфных кристаллов неравнозначны, что согласуется

с данными травления граней кристаллов оптически активными к-тами (см. ссылку выше).

В. Франк-Каменецкий

3701. Тонкие пленки и эпитаксия. Руайе (Lames minces et épitaxie. Royer L.), Colloq. internat. Centre nat. rech. scient., 1956, 61, 3—6; J. phys. et radium, 1956, 17, № 3, 171—175 (франц.; рез. англ.)

Рассмотрены случаи эпитаксии тонких металлич. пленок, полученных напылением из вакуума на различных кристаллич. субстратах. Более подробно изучены случаи эпитаксич. ориентировки металлич. пленки на металлич. подложке, на подложке, состоящей из спайной выколки ионного кристалла (NaCl, AgCl и др.), а также на подложке из гомополярного кристалла (алмаз). Экспериментально полученные данные сопоставляются с существующими теориями эпитаксии.

В. Франк-Каменецкий

3702. Эпитаксический рост и окисление никеля, кобальта и железа на каменной соли. Коллинс, Хевенс (The epitaxial growth and oxidation of nickel, cobalt and iron on rocksalt. Collins L. E., Heavens O. S.), Proc. Phys. Soc., 1957, B70, № 3, 265—281 (англ.)

Электронографически исследована структура и ориентировка пленок Fe, Ni и Co, напыленных на плоскости спайности NaCl. Кроме того, изучены окислы, образующиеся спонтанно на эпитаксически выросших пленках металла. Полученные результаты рассмотрены в свете существующих теорий эпитаксии. Показано, что расхождение значений параметров решетки у субстрата и пленки металла имеют меньшее значение для возникновения эпитаксич. нарастания, чем соответствие в координации атомов в первом слое. Не подтверждено предположение о наличии напряженного слоя в решетке в плоскости срастания (кроме пленки FeO на Fe).

В. Франк-Каменецкий

3703. Двойникование в структурах алмазного типа. Двойники высшего порядка в кремнии. Кон (Twinning in diamond-type structures: high-order twinning in silicon. Kohn J. A.), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 9-10, 778—784 (англ.)

Исследованию подвергался двойниковый участок на кристалле Si, полученном путем вытягивания затравки из расплава вдоль направления (001) основного кристалла. С помощью съемки лауэграммы на отражение установлено, что двойник состоит из четырех индивидов: 2 из них (А и В) являются двойниками 1-го порядка по отношению к кристаллу-хозяину (Н) и срастаются с ним по двум граням октаэдра (111) и ($1\bar{1}1$). По отношению друг к другу А и В являются двойниками 2-го порядка. По одной из октаэдрич. граней индивида В с ним срастается 4-й индивид С, который является двойником 1-го порядка по отношению к В, двойником 2-го порядка по отношению к Н и двойником 3-го порядка по отношению к А. Все 4 двойниковых индивида берут начало от напряженного участка, расположенного внутри кристалла вокруг пузырька газового включения. Более часто двойники образуются на всех четырех верхних (или нижних) гранях октаэдра, вытягиваемого из расплава вдоль направления (001). Причиной возникновения таких двойников, очевидно, является резкое изменение скорости вытягивания кристалла или резкое изменение температурного градиента вдоль направления (001). Образование двойников высшего порядка является одной из причин образования прерывчатой структуры кристаллов Si. Разбираются геометрич. аспекты возможных двойников и двойниковых границ в алмазоподобных структурах.

Л. Цинобер

3704. Древесина как пьезоэлектрическая текстура. Баженов В. А., Кристаллография, 1957, 2, № 1, 108—114

Рассмотрено влияние ориентации целлюлозы в клеточных оболочках древесных клеток с учетом их формы и слоистого строения на пьезоэлектрич. свойства древесины как пьезоэлектрич. текстуры. Резюме автора

См. также: Рентгеногр. исслед. 3789, 3793, 3801, 3802, 4058, 4059, 4088, 4089, 4093, 4096, 4189, 6778, 1661Б. Электроногр. исслед. 6780, 3963; нейтронограф. исслед. 3797. Магнитный резонанс 3582. Фазовые превращения 3777, 3778. Термодинамика 3742. Спектры и др. оптич. св-ва 3564. Рост 3783, 3784. Приборы и оборудования 4412—4416

ЖИДКОСТИ. АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор *А. Б. Алмазов*

3705. Метод интегрального уравнения для приближенного определения функций распределения жидкостей. Пуарье (Integral equation method for determining approximate fluid distribution functions. Poirier Jacques C.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1427—1439 (англ.)

С целью приближенного расчета свойств некоторой реальной классической системы N-частиц рассматривается фиктивная система, идентичная реальной системе во всех отношениях, за исключением параметров связи λ_i, $0 \leqslant \lambda_i \leqslant 1$, уменьшающих взаимодействие каждой (i-ой) частицы с другими частицами. Считается, что в фиктивной системе n частиц имеют произвольные λ, а $N-n$ остальных имеют $\lambda = 1$. Для фиктивной системы рассматриваются функции распределения ${}_{(n)}R_N^{(n)} = \int\cdots\int \exp[-\beta_{(n)}\Phi_N]\, dr_{n+1}\cdots dr_{N-1}\, dr_N / \int\cdots\int \exp[-\beta_{(n)}\Phi_N]\, dr_1\cdots dr_N$, $\beta = 1/kT$, соответствующие n-арным функциям распределения реальной системы: $R_N^{(n)} = \int\cdots\int \exp(-\beta\Phi_N)\, dr_{n+1}\cdots dr_N / \int\cdots\int \exp \times (-\beta\Phi_N)\, dr_1\cdots dr_N$. Дифференцируя условие нормировки функций ${}_{(n)}R_N^n$ по λ_i и используя некоторые очевидные свойства ${}_{(n)}R_N^{(n)}$, автор получает систему интегро-дифференциальных ур-ний, решение которой записывает в виде ряда Тэйлора по переменным λ_i относительно точки $\lambda_1 = \lambda_2 = \ldots = \lambda_n = 0$. Расчеты проведены до третьего приближения включительно. Рассмотрен жидкий диэлектрик, в котором находятся точечные заряды (ионы), и система частиц, взаимодействие которых описывается потенциалом: $\Phi(r_i, r_k) = \Sigma_j a_j \exp(-b_j |r_k - r_i|)$.

В. Анзигитов

3706. Теория вакансий решетки для жидкого состояния. Мюллер, Ступеджа (Lattice vacancy theory of the liquid state. Mueller Charles R., Stupegia Donald C.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1522—1525 (англ.)

На основании аппроксимации Флори для р-ров (Flory P. J., J. Chem. Phys, 1942, 10, 51) ур-ние для свободной энергии записано в виде: $(F - F_0)/KT = N_1 \ln N_1/ \times (N_1 + N_2) + \gamma N_2 \ln N_2/(N_1+N_2) + (\omega/KT)[N_1N_2/(N_1+N_2)] - (\omega/KT)^2 [N_1^2 N_2^2 / 12(N_1+N_2)^2]$, где F_0 — свободная энергия жидкости без дырок, γN_2 — число дырок, $N_1/(N_1+N_2)$ — объемная доля молекул, $N_2/(N_1+N_2)$ — объемная доля дырок; дырки занимают объем, равный $1/\gamma$ объема, занимаемого молекулами; эмпирич. оценка дает $\gamma \approx 7/2$. Энергия сцепления, приходящаяся на молекулу, равна ω; в предположении, что в этом состоянии молекулу окружают 12 ближайших соседей, $\omega = 6\varepsilon$, где ε — энергия взаимодействия пары молекул

находящихся на расстоянии равновесных положений в решетке. Ур-ние состояния имеет вид: $PV/PT = -7/3 - (10/3)\ln x/(1-x) - (1-x)\omega/KT - [(3x^2-2x)\times(1-x)/12](\omega/KT)^2$, где x — объемная доля дырок. Найдено, что при $\omega/kT = 4{,}422$ наступает фазовый переход; эта точка отождествлена с критич. точкой. Рассчитанные зависимости равновесных объемов жидкости и пара от т-ры, а также давления от т-ры, удовлетворительно согласуются с наблюдаемыми величинами (для Ar, O_2, Xe, Ne, N_2 эксперим. точки нанесены на график рассчитанных величин). Теория согласуется с правилом прямолинейного диаметра. Рассмотрено обобщение на случай смесей и получено удовлетворительное согласие эксперим. и расчетных величин для смесей изооктан-перфторгептан и ацетон-CS_2.

В. Анзигитов

3707. **Кинетическая теория несферических молекул. 2. Кертисс, Макkенфусс** (Kinetic theory of nonspherical molecules. 2. Curtiss C. F., Muckenfuss Charles), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 6, 1619—1636 (англ.)

Подробно описана методика вычисления многомерных интегралов, определенных в части 1 (РЖХим, 1956, 57434) и связанных с коэф. переноса. Окончательное выражение для коэф. переноса получено для моделей молекул в виде геометрически простых твердых тел, ограниченных выпуклыми поверхностями так, что центр масс модели совпадает с центром ее симметрии, в частности для цилиндра, основания которого закруглены в виде полусфер. Для последней модели сдвиговая и объемная вязкость и теплопроводность представлены функциями двух параметров, характеризующих форму молекул и распределение масс в них.

В. Анзигитов

3708. **Квантовомеханические эффекты в газовой динамике. Лейтон** (Quantum-mechanical effects in gas dynamics. Laitone E. V.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 6, 1560—1565 (англ.)

В результате обсуждения ряда работ, посвященных учету квантовомеханич. эффектов в газовой динамике (библ. 15 назв.), автор приходит к выводу, что интегралу столкновений, видоизмененному с целью получения более общего решения, чем это допускает обычное ур-ние Больцмана можно придать физ. смысл путем учета высказанных ранее соображений (РЖХим, 1956, 3319).

В. Анзигитов

3709. **Явные формы уравнений для расчета путем последовательных приближений равновесных составов газов при высоких температурах. Системы водород — углерод — кислород и водород — углерод — кислород — азот без твердых углеродных образований. Уэйнберг** (Explicit equations for the calculation, by successive approximations, of equilibrium gas compositions at high temperatures: the hydrogen + + carbon + oxygen and hydrogen + carbon + oxygen + nitrogen systems without solid carbon formation. Weinberg F. J.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A241**, № 1224, 132—140 (англ.)

В обзорном введении обсуждаются трудности расчета т-ры пламени и термодинамич. функций газов при высоких т-рах, когда существенны процессы диссоциации. Предлагается метод расчета, принцип которого заключается в следующем. Поведение системы в целом описывается системой n ур-ний с n неизвестными — парц. давлениями компонентов p_j. Придавая некоторые определенные значения небольшому числу m неизвестных, можно произвольно выбранные $n-m$ ур-ний (ур-ния группы A) использовать для нахождения зависимости всех искомых величин от принятых значений m неизвестных. Полученные p_j' отличаются от точных величин: $p_j = p_j' + \delta_j$. Погрешности δ_j вычисляются на основе неиспользованных m ур-ний (ур-ния группы B); эти ур-ния записываются с заменой p_j на $p_j' + \delta_j$ и рассматриваются как новые неизвестные. Их подстановка в $n-m$ ур-ний группы A, разложение в ряд Маклорена ур-ний группы A с пренебрежением членами порядка δ_j^2 и выше позволяют рассчитать p_j с той степенью точности, с которой справедливо указанное пренебрежение. Найденные p_j могут быть использованы для следующего аналогичного расчета и т. д. При конкретных расчетах рекомендуется исходить из ур-ний равновесия (т. е. сотношений между степенями диссоциации и константами равновесия) и ур-ний сохранения в терминах фиктивных давлений (Stein M. R. von, Forsch. Ing. Wes. 1943, **B14**, 113). Для первой из рассмотренных систем учтены равновесия: $CO_2 \rightleftarrows CO + {}^1/_2O_2$, $H_2O \rightleftarrows H_2 + {}^1/_2O_2$, $H_2O \rightleftarrows {}^1/_2H_2 + OH$, ${}^1/_2H_2 \rightleftarrows H$, ${}^1/_2O_2 \rightleftarrows O$ и для второй, кроме того, ${}^1/_2N_2 + {}^1/_2O_2 \rightleftarrows NO$. Результаты согласуются с литературными данными.

В. Анзигитов

3710. **Влияние сильного магнитного поля на диэлектрическую проницаемость диамагнитной жидкости. Баккингем** (The influence of a strong magnetic field on the dielectric constant of a diamagnetic fluid. Buckingham A. D.), Proc. Phys. Soc., 1957, **B70**, № 8, 753—760 (англ.)

Обычным образом рассматривается сферич. объем, помещенный в сильное однородное магнитное поле H. Расчет на основе статистич. механики приводит к следующей зависимости диэлектрич. проницаемости диамагнитной жидкости от т-ры: $\varepsilon = \varepsilon_0 + BH^2 + CH^4 + \ldots$ Показано, что изменение ε незначительно для неполярных и сравнительно велико для полярных жидкостей и, вероятно, для р-ров крупных молекул. В полярных в-вах указанное изменение связано главным образом с анизотропией тензора магнитной восприимчивости и пропорционально квадрату электрич. дипольного момента. Рассмотрена связь рассчитанного эффекта с двойным лучепреломлением.

В. Анзигитов

3711. **Квадрупольный резонанс в жидкостях. Сейден** (La résonance quadrupolaire dans les liquides. Seiden Joseph), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 10, 876—886 (франц.)

Разработана теория квадрупольного резонанса в жидкостях. Теория строится для случаев быстрых мол. движений, частота которых $1/\tau$ превышает частоту квадрупольного резонанса, $\tau\omega \ll 1$, и медленных молекулярных движений, $\tau\omega \gg 1$. В первом случае ($\tau < 10^{-7} - 10^{-9}$ сек.) строится гамильтониан, являющийся случайной стационарной функцией времени. Если вращение молекул в жидкости изотропно, то собственные значения усредненного гамильтониана квадрупольного взаимодействия равны нулю и квадрупольный резонанс отсутствует. Квадрупольный резонанс в невязких жидкостях может иметь место, лишь когда вращение неизотропно. Рассмотрен случай, когда вращение молекул возможно около одной фиксированной оси. Частоты квадрупольных переходов уменьшаются по сравнению со случаем фиксированных молекул в решетке, а линии перехода сильно уширяются. При медленных движениях (вязкие жидкости) расчет формы линии проведен с помощью функции корреляции, причем показана эквивалентность квантовой функции корреляции (РЖФиз, 1956, 16344) и классической (РЖХим, 1956, 46055). Расчет проведен в адиабатич. приближении. Показано, что линии квадрупольного резонанса имеют лоренцовую форму и ширину $1/\tau$. Подробно проанализирован случай изотропных вращений. Рассмотрен также случай быстрых вращений около оси, медленно смещающейся со временем.

Т. Бирштейн

3712. **Упругое и неупругое рассеяние медленных ионов гелия. Креймер, Саймонс** (Elastic and inelastic scattering of low-velocity He+ ions in helium. Cramer W. H., Simons J. H.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 5, 1272—1275 (англ.)

Разработана аппаратура для измерения сечения упругого рассеяния и перезарядки ионов при прохождении через газ. Проведены измерения для рассеяния He+ в He. Ионы образовывались путем ионизации атомов в струе газа электронным пучком. Далее ионы вытягивались электрич. полем и формировался ионный пучок с помощью магнитной и электростатич. фокусировки. Пучок поступал в камеру столкновений, заполненную исследуемым газом. Упруго рассеянные ионы и медленные ионы, полученные при перезарядке, детектировались сеткой с отрицательным потенциалом и коаксиальным с нею и с пучком цилиндрич. детектором. Сечение перезарядки и полное сечение рассеяния вычислялись по току на цилиндре, на сетке и на детекторе неотклоненного пучка. Сечение упругого рассеяния определялось как их разность. Приведены результаты для энергий ионов от 4 до 400 *эв*. Все сечения монотонно убывают. Сечения упругого рассеяния использовались для вычисления параметров потенциала взаимодействия методом, изложенным в предыдущей работе авторов (J. Chem. Phys., 1950, **18**, 473). Для области энергий 4—12,5 *эв* $V = -34{,}5 \cdot r^{-6{,}88}$; для области 12,5—400 *эв* $V = -5{,}15 \cdot r^{-2{,}90}$. Л. Ванштейн

3713. **Соотношение между временем релаксации и вязкостью воды. Грант** (Relationship between relaxation time and viscosity forwater. Grant E. H.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 6, 1575—1577 (англ.)

Показано, что соотношение Дебая между вязкостью и временем релаксации можно получить на основе представления о разрыве водородных связей (Haggis и др. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1452). При этом $[T/n_2(1-p)](\eta/T)$ (p — процент разорванных водородных связей, n_i — процент молекул, имеющих i-кратные связи). Величина $T/n_2(1-p)$ действительно оказывается почти постоянной (убывает от 0,295 при 0° до 0,260 при 100°). В. Анзигитов

3714. **Диффузия в трехкомпонентных газовых смесях. Тур** (Diffusion in three-component gas mixtures. Toor H. L.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, **3**, № 2, 198—207 (англ.)

Если систему n ур-ний Максвелла $(-P/RT)dy_A/dx = (N_A y_B - N_B y_A)/D_{AB} + (N_A y_C - N_C y_A)/D_{AC} + \cdots$ решать для случая, равного нулю полного давления, то число независимых ур-ний равно $n-1$ и система неопределенна. В качестве дополнительных условий рассматриваются: 1) неподвижность одного компонента (напр., абсорбция, при которой один компонент не растворим в жидкой фазе) и 2) эквимолярная диффузия при противотоке (напр., дистилляция многокомпонентной смеси, когда колонка адиабатически изолирована и теплоты испарения всех компонентов одинаковы). При диффузии в 3-компонентной смеси условие 2) эквивалентно требованию $N = N_A + N_B + N_C = 0$, при котором ур-ния Стефана — Максвелла, как показано, решаются известным методом (Sherwood T. K. Absorption and extraction, 1 ed., McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1949). Обсуждаются существенные черты обоих типов диффузии; определены условия, при которых: 1) скорость диффузии одного компонента равна нулю, хотя градиент конц-ии отличен от нуля (диффузионный барьер), 2) скорость диффузии некоторого компонента отлична от нуля, хотя градиент конц-ии равен нулю (осмотическая диффузия), 3) некоторый компонент диффундирует против градиента конц-ии (обратная диффузия). Получены приближенные ур-ния для непосредственного расчета скорости диффузии. В качестве примера рассматривается система $H_2O - H_2 - CO_2$. В. Анзигитов

3715. **Новый метод измерения коэффициента диффузии газов. Уэстенберг, Уокер** (New method of measurening diffusion coefficients of gases. Westenberg A. A., Walker R. E.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 6, 1753—1754 (англ.)

Если небольшое кол-во газа 1 вводится стационарно через точечный источник в ламинарный поток газа 2, имеющего во всех точках постоянную скорость U, то мол. доля газа 2 в произвольной точке определяется ф-лой: $f = (Q/4\pi DNr)\exp[(x-r)U/2D]$, где Q — скорость впуска газа 1, D (постоянная) — коэф. диффузии, N (постоянная) — полная мол. плотность, r — расстояние от источника, x — проекция r на ось потока. Предлагаются следующие методы определения D: а) при измерении f по любой прямой, перпендикулярной r (т. е. при исследовании конц-ии в различных образцах газа, взятых на этой прямой), $\ln(fr)$ должен быть линейной функцией $(x-r)$ с наклоном $U/2D$); если U известно, D можно вычислить, б) при $x = r$ максимум конц-ии может быть использован для оценки D, если Q известно (N можно рассчитать по законам идеальных газов). Для смесей $CO_2{=}N_2$, $Ar{=}N_2$ и $He{=}N_2$ измеренные методом (а) D с точностью 2% воспроизводят литературные данные. Метод (б) не дал удовлетворительных результатов, так как конц-ии диффундирующего газа были слишком малыми. Аналогичная методика применялась при исследовании турбулентной диффузии (Towle и др. Prog. Fifth Intern. Congr. Appl. Mech., 1938, 396; РЖХим, 1955, 34088). В. Анзигитов

3716. **О приближенном вычислении критических давлений жидкостей. Мориц** (On the approximate calculation of critical pressures of liquids. Móritz P.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, **11**, № 3-4, 271—276 (англ.; рез. русск., нем.)

Показано, что крит. давление может быть удовлетворительно вычислено на основании того, что его логарифм аддитивно складывается из инкрементов атомов, групп и связей. Если давление измерять в атмосферах, то инкременты равны: CH_3— —0,8236; —CH_2— —0,0416; CH≡ —0,9057; C≣ —1,7395; C_6H_5—(фенил) 0,7976; OH— (в спиртах) 0,9923; —O— (в эфирах) 0,2040—0,0409 · n; COOH 0,9508; —COO— (в эфирах) 0,1388—0,0368 · n; NH_2— (в алифатич. соединениях) 1,0924—0,0568 · n; NH= (в алифатич. соединениях) 0,1167—0,0258 · n; N≡ (в алифатич. соединениях) —0,8634, где n — число атомов C в молекуле. Библ. 24 назв. См. также РЖХим, 1957, 14567. В. Цукерман

3717. **Сжатие кислорода при очень высоких давлениях ударными волнами, образуемыми в жидкости. Дапуаньи, Киффер, Водар** (Compression de l'oxygène aux très hautes pressions par ondes de choc engendrées dans le liquide. Dapoigny J., Kieffer J., Vodar B.), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 7, 606—607 (франц.)

3718. **Процессы перехода и другие явления при вязком течении. Линдгрен** (The transition process and other phenomena in viscous flow. Lindgren E. Rune), Arkiv fys., 1957, **12**, № 1, 169 pp., ill.) (англ.)

3719. **Измерение плотности жидкого рубидия. Коэн** (Measurement of the density of liquid rubidium. Cohen Stanley), Nucl. Sci. and Engng, 1957, **2**, № 4, 530—531 (англ.)

Экспериментально установлена справедливость следующего соотношения между плотностью в *г/см*³ жидкого Rb и т-рой в °C: $\rho = 1{,}52 - 0{,}00054\,(T-39)$, выполняющегося в интервале 39—400°. В. Цукерман

3720. **Течение гелиевой пленки при температурах ниже 1° K. Хеберт, Чопра, Браун** (Helium film frow below 1° K. Hebert G. R., Chopra K. L.,

Brown J. B.), Phys. Rev., 1957, **106**, № 3, 391—393 (англ.)

Для исследования скорости *R* перетекания He-пленки при т-рах ниже 1° К использован капсульный метод. Капсула — трубка из стекла пирекс с внешним диам. 8 *мм* — заполнялась газообразным He под давл. ∼ 50 *атм* и запаивалась (кратко описана методика заполнения). При охлаждении капсулы до гелиевых т-р He в ней сжижался; при этом получалось кол-во жидкого He, достаточное для проведения эксперимента. Для измерения *R* служил расположенный по оси капсюли стеклянный капилляр. Часть капсюли была занята парамагн. солью (1/2 *г* марганцово-аммониевого сульфата), служившей для получения т-р ниже 1° К и для их измерения. Капсула подвешивалась на нитях в He-криостате и перед началом каждого из измерений переворачивалась при помощи вспомогательной нити (при этом опорожнялся капилляр). Измерения т-ры производились до и после каждого заполнения капилляра. Время отогрева в хороших случаях составляло ∼ 1/2 часа. Установлено, что с уменьшением т-ры *R* проходит минимум (в районе 1° К, при этом $R = R_{мин} \approx 7 \cdot 10^{-5}$ *см³/см сек*), а затем монотонно возрастает вплоть до 0,3° К. При этой наинизшей т-ре значение *R* на ∼ 25% выше $R_{мин}$. Наблюдаются признаки замедления температурного хода *R* при еще более низких т-рах. Полученные авторами данные качественно согласуются с измерениями *R* при т-рах ниже 1° К, выполненными другими авторами, однако, колич. расхождения между различными работами весьма значительны. Р. Ченцов

3721. Адиабатические осцилляции в жидком гелии II. Манчестер, Браун (Adiabatic oscillations in liquid helium II. Manchester F. D., Brown J. B.), Canad. J. Phys., 1957, **35**, № 4, 483—497 (англ.)

Продолжено исследование адиабатич. осцилляций (РЖХим, 1956, 18700), в отличие от этой работы, основные измерения были проведены с использованием в качестве «сверхтечи», соединяющей теплоизолированный сосуд *A* с внешней гелиевой ванной, трубки с плотно заполняющими ее проволоками. Осцилляции инициировались разрядом конденсатора через нагреватель, находившийся в *A*. В пяти сериях измерений определена температурная зависимость частоты колебаний ω. Найдено, что с повышением т-ры от ∼ 1,4 до ∼ 2° К ω возрастает от ∼ 2½ до 4 радиан/сек. Есть признаки того, что около 2° К ω переходит через максимум, однако измерения вблизи λ-точки мало надежны ввиду малой амплитуды и большого затухания осцилляций. Общий характер зависимости ω (*T*) соответствует теоретич. расчету (Robinson J. E., Phys. Rev., 1951, **82**, 440). В соответствии с работой Робинсона наблюдался также апериодич. возврат уровня к начальному значению после затухания осцилляций. Скорость возврата при разных т-рах соответствует зависимости эффективной теплопроводности от т-ры по закону T^6. Однако скорости течения оказались заметно меньшими (∼ 1 *см/сек*), чем крит. скорости, обычно наблюдаемые для щелей, меньших 1 μ. Отмечается аналогия между адиабатич. осцилляциями He II и акустич. колебаниями в резонаторе Гельмгольца. Р. Ченцов

3722. О существовании критических скоростей в жидком гелии II. Винкел, Делсинг, Полл (On the existence of critical velocities in liquid helium II. Winkel P., Delsing A. M. G., Poll J. D.), Communs Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden, № 299B, 1—14 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 15493.

3723. О тепловых импульсах в жидком гелии между 0,1 и 1,0° К. Крамерс, Пески-Тинберген, Вибес, Бург, Гортер (On heat pulses in liquid helium between o. 1 and 1. 0° K. Kramers H. C., Peski-Tinbergen Tineke van, Wiebes J., Burg F. A. W. van den, Gorter C. J.), Communs Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden, № 296B, 1—19 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 35240.

3724. О распространении тепла в жидком гелии II. Винкел, Грунау, Гортер (On the heat conduction in liquid helium II. Winkel P., Groenou A., Broese van, Gorter C. J.), Communs Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden, № 299 C, 1—10 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 15494.

3725. Некоторые опыты по внутреннему трению в жидком гелии II. Винкел, Делсинг, Гортер (Further experiments on mutual friction in liquid helium II. Winkel P., Delsing A. M. G., Gorter C. J.), Communs Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden, № 299A, 1—10 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 15491.

3726. Удельная теплоемкость чистого He^4 и смеси He^4 с 2,50% He^3 между 1 и 23° К. Докоупил, Суст, Ванспик, Кападнис (Specific heats of pure ^{4}He and of a mixture of ^{4}He with 2.50% of ^{3}He between 1° K and 23° K. Dokoupil Z., Soest G. van, Wansink D. H. N., Kapadnis D. G.), Communs Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden, № 298A, 1—8 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 9308.

3727. Прочность и усталость стекла при очень низких температурах. Кропшот, Майкселл (Strength and fatigue of glass at very low temperatures. Kropschot R. H., Mikesell R. P.), J. Appl. Phys., 1957, **28**, № 5, 610—614 (англ.)

Изучалась прочность и усталость боросиликатного оптич. стекла BSC-2 (корнинг № 8370) при 20—296° К. Полированные стержни стекла размером 6,35 × 12,7 × × 152,4 *мм* помещались на два упора — ножа с расстоянием между ними 127 *мм*. Нагрузка прилагалась в двух точках, расположенных на расстоянии ∼ 20 *мм* от середины образца. Образцы вместе с устройством, передающим нагрузку при низкотемпературных измерениях, помещались в сосуд Дьюара. Шлифовка стержней струей песка уменьшала прочность, но снижала одновременно разброс получаемых данных. При каждых определенных условиях опыта испытывалось не менее 10 шлифованных и 30 нешлифованных образцов. Шлифованные песком образцы испытывались при 20, 76, 194 и 296° К и при скоростях увеличения нагрузки 56, 0,7 и 0,07 *кг/см² сек*, нешлифованные образцы — при 76 и 296° К и скорости увеличения нагрузки 56 *кг/см² сек*. Шлифовка стекла уменьшает прочность при всех т-рах. Понижение т-ры повышает прочность шлифованных и нешлифованных образцов. При 194 и 296° К разрушающие усилия тем больше, чем больше скорость увеличения нагрузки, при т-рах 20 и 76° К они не зависят от указанной скорости. Контакт с жидким азотом или водородом не сказывается неблагоприятно на прочности стекла. Усталость стекла, т. е. уменьшение разрушающей нагрузки с увеличением длительности ее приложения, наблюдается при 194 и 296° К; при 76° К она почти не проявляется. Модуль упругости стекла изменяется в исследованном интервале на <2%. Ю. Шмидт

3728. Некоторые вопросы жидкого состояния. Абасзаде А. К. Тр. 1-й научн. сессии Совета по координации АН АзербССР. Баку, АН АзербССР, 1957, 31—38

Обзор работ группы, руководимой автором. В. Анзигитов

3729. Энергия активации вязкости металлических расплавов. Грбек (Die Aktivierungsenergie der Zähigkeit metallischer Schmelzen. Hrbek Anton),

Z. Metallkunde, 1957, 48, № 3, 134—137 (нем.; рез. англ.)

При предположениях, что ход изменения вязкости с т-рой для всех металлов одинаков и что энергия активации вязкости Q и т-ра плавления $T_{пл}$ металлов слабо зависят от давления, показано, что $\omega = Q/RT_{пл} = \text{const}$. Экспериментально определенные значения ω для Al, K, Fe, Zn, Ag, Sn, Pb, Au, Hg, Sb, Bi находятся в пределах 2,56—3,40 и среднее значение составляет 3. Для идеальной жидкости энергия $E=3RT_{пл}$, причем величина $3R$ имеет смысл теплоемкости C_v и, следовательно, $Q = C_v T_{пл}$ (1). Температурный ход Q соответствует температурному ходу C_v. Кроме того, величины C_v, вычисленные из значений η, хорошо совпадают с известными величинами C_p. Если ур-ние (1) справедливо для каждого из компонентов бинарного сплава, то оно должно быть справедливо и для сплава, если он является идеальным р-ром. По литературным данным температурных зависимостей η рассчитана энергия активации для ряда бинарных систем. Идеальная система Ag — Au хорошо подчиняется линейной зависимости. В системах Cu — Sn, Mg — Pb, Cu — Sb, Bi — Sn, Bi — Pb, Ag — Cu и Au — Cu наблюдаются пики в области составов, отвечающих хим. соединениям типа A_m-B_n. Л. Б.

См. также: Межмол. взаимодействие 3593, 3597. Строение и физ. характеристики 3744, 3749—3751.

РАДИОХИМИЯ. ИЗОТОПЫ

Редакторы *В. И. Левин, В. В. Лосев, Г. А. Соколик*

3730. Масса изотопа He^3. Демирханов Р. А., Гуткин Т. И., Дорохов В. В., Атомн. энергия, 1957, 2, № 5, 469—470

По ранее описанной методике (РЖХим, 1957, 7399) производилось масс-спектрографич. определение массы He^3 в смеси, содержащей 99,5%, He^3, по дублетам $H^3 — He^3$ и $HD — He^3$. Полученная величина 3,016970 ± ± 0,000002 хорошо согласуется с новейшими данными, полученными из ядерных р-ций. В. Любимов

3731. Распределение изотопов свинца и радия между раствором и кристаллами неизоморфных солей. Меркулова М. С., Потапова С. А., Шевелкина Т. С., Частухина В. И., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 5, 1056—1062 (рез. англ.)

Исследовано распределение Pb(ThB) и Ra между р-ром и твердой фазой в системах K_2SO_4—$PbSO_4$—H_2O, K_2SO_4—$RaSO_4$—H_2O и K_2CrO_4—$PbCrO_4$—H_2O при 25 и 100°. Равновесие распределения устанавливалось в течение 10 мин. Коэф. кристаллизации D не зависит от кол-ва выделенного в осадок макрокомпонента. В кислой среде D несколько ниже, чем в нейтральной. D сильно зависит от т-ры. При введении ионов Bi^{3+} в сульфатную и ионов Al^{3+} в хроматную системы D резко падает с увеличением кол-ва добавки. По мнению авторов, такое влияние многовалентных ионов указывает на образование внутренних адсорбционных систем. С увеличением конц-ии Pb или Ba (вместо Ra) величина D уменьшается. Авторы объясняют это заполнением активных адсорбционных центров. В. Левин

3732. К вопросу о диспропорционировании изотопов элементов воды при некоторых превращениях нормальной воды. Кноп, Кристан (Beitrag zur Kenntnis der Wasserisotopenindisproportionierung nach einigen Wandlungsprozessen normalen Wassers. Knop L., Kristan J.), Repts. «J. Stefan» Inst., 1956, 3, 141—148 (нем.)

Описана методика стандартизации изотопного состава воды по кислороду путем обмена кислородом с SO_2 для уточнения определения H и D посредством измерения плотности. SO_2 из баллона через осушители с $CaCl_2$ и P_2O_5 со скоростью 5 *мл/сек* барботировал в 50 *мл* исследуемой воды при 15—17°. Вода, уносимая с SO_2, вымораживалась в ловушке при —20°. При отношении SO_2/H_2O (4 моля на 1 моль) достигалось равновесие. По окончании обмена к основной пробе воды добавляли кол-ва, задерживаемые в ловушках, и вытесняли из пробы SO_2 продувкой N_2. Измеряя плотность поплавковым методом до и после обмена, находят изотопный состав воды по кислороду и водороду. Приведены результаты ряда анализов вод различного происхождения. Г. Газиев

3733. Электролитическое разделение изотопов металлов. Андрюс, Черешня, Рорман, Атлот (Electrolytic separation of metallic isotopes. Andrews James H., Ceresna Ivan, Rohrman F. A., Utlaut William F.), Chem. Engng Progr. Sympos. Series, 1956, 52, № 19, 49—52 (англ.)

Изучена возможность разделения изотопов нескольких металлов электролитич. способом. Электроосаждение Ni производилось из хлористого р-ра, Cd и Ag — из цианистых, U — из щавелевокислого. Электролитич. осадки Ni, Cd и Ag после электролиза исследовались радиохим. методом, а осадки U — на масс-спектрометре. Показано, что при электроосаждении Ni происходит обогащение электролитич. осадка изотопом Ni^{63}, который ведет себя как более благородный металл по сравнению с обычным Ni. Разделение изотопов в случае Cd (Cd^{115}), Ag (Ag^{110}) и U электрохим. способом оказалось невозможным. З. Соловьева

3734. Получение Mg^{28} без носителя из Al. Хьюдис (Production of carrier-free Mg^{28} from aluminium. Hudis J.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 4, № 5-6, 237—238 (англ.)

Mg^{28} получали по р-ции Al(α, 3p). Практич. порог р-ции ~ 35 *Мэв*. Сечение при $E_\alpha = 41$ *Мэв* равно ~ 0,2 *мбарн*. Хим. отделение Mg^{28} от Al производили растворением мишени в конц. р-ре NaOH и фильтрованием р-ра через плотный стеклянный фильтр. После промывки щелочью и водой Mg^{28} смывали с фильтра разб. HCl или HNO_3 (Garrison W. M., Hamilton J. G., Chem. Rev., 1951, 49, 237). В. Левин

3735. Получение Re^{188} без носителя методом, основанным на нарушении химических связей при β-распаде. Нефедов В. Д., Торопова М. А., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1667—1671

Разработан быстрый метод выделения Re^{188} без носителя используя $W(CO)_6$ (I). Re^{188} возникает при β-распаде W^{188}, образующегося при последовательном захвате двух нейтронов ядром W^{186}. Из WO_3 (облученной медленными нейтронами) получали WCl_6 и затем I, который очищали от неорганич. форм Re перегонкой с водяным паром и возгонкой в вакууме. 500 *мг* I растворяли в 10 *мл* хлороформа и выдерживали р-р для накопления Re^{188}. Экстрагировали 10 *мл* дистилл. воды, водн. слой дважды промывали эфиром. Re^{188} извлекается количественно и радиохимически чист. Не обнаружено образования Re^{188m} при распаде W^{188}. Когда накопление Re^{188} проводили в кристаллич I, ~ 60% Re^{188} оказалось в неизвлекаемой форме. По мнению авторов, в этих условиях происходит синтез $Re(CO)_5$. И. Звара

3736. Простой способ приготовления проб $BaC^{14}O_3$ центрифугированием. Паолетти, Паолетти (Eine einfache Methode zur Gewinnung von $Ba^{14}CO_3$-Proben durch Zentrifugieren. Paoletti P., Paoletti R.), Atompraxis, 1957, 3, № 6, 222 (нем.)

Усовершенствован ранее описанный (Hutchens T. T. и др., Nucleonics, 1950, 7/3, 41) метод приготовления

проб $BaC^{14}O_3$. Р-р KOH, содержащий активную CO_2, помещают в спец. разборную трубку для центрифугирования, добавляют р-р $BaCl_2$ и носитель Na_2CO_3. Центрифугированием в течение 10 мин. при 2000 об/мин $BaCO_3$ осаждают на смонтированную в качестве дна трубки счетную тарелочку. После 2—3-кратной промывки водой и затем CH_3OH вновь центрифугируют, сушат и измеряют активность. В. Левин

3737. **Определение Sr^{90} в воде, содержащей Ca.** **Коэн, Пардо, Вормсер** (Détermination du ^{90}Sr dans des eaux chargées en calcium. Cohen P., Pardo G., Wormser G.), Energie nucl., 1957, 1, № 2, 89—90 (франц.)

Для определения Sr^{90} в воде, содержащей Ca в высокой конц-ии, применен метод Страуба (РЖХим, 1956, 6340). Введенный Sr-носитель осаждают вместе с Ca в виде карбонатов, переводят в нитраты дымящей HNO_3, экстрагируют Ca безводн. ацетоном, Sr переосаждают дымящей HNO_3, очищают осаждением гидроокиси Fe, переводят в хромат и, наконец, в оксалат, взвешивают и определяют активность. В. Левин

3738. **Анализ соединений, содержащих H^3 и C^{14}.** **Окита, Кабара, Ричардсон, Ле-Рой** (Assaying compounds containing H^3 and C^{14}. Okita George T., Kabara Jon J., Richardson Florence, LeRoy George V.), Nucleonics, 1957, 15, № 6, 111—114 (англ.)

Описан метод одновременного определения H^3 и C^{14} в пробах дважды меченных соединений. Импульсы от счетчика с жидким сцинтиллятором анализируются по амплитудам при помощи 2-канального анализатора. Подбирают оптимальные величины напряжения фотоумножителя и потенциала дискриминации. Описано 3 способа измерений, лучший из которых дает стандартную ошибку 3,7% для H^3 и 4,6% для C^{14}. Наиболее точные результаты получены при отношении активностей H^3 и C^{14} в пределах 1—15. В. Левин

7339 Д. **Пути увеличения точности раздельного определения радиоактивных элементов при их совместном нахождении при лабораторных радиометрических измерениях.** **Назаров И. М.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. геол.-развед. ин-т, М., 1957

См. также: Радиоактивн. св-ва 3477, 3478, 3480. Введение в молекулу 4706, 4719, 5657. Изотопные эффекты 3538, 3553, 4006, 4483. Изотопный обмен 3894, 4018, 4107, 4469. Измерение активности 4426, 44?7, 4459. Применения в исслед.: кинетики и механизма р-ций 3878, 3897, 3898, 3900, 3911, 3917, 4020, 4471, 4476, 4479, 4488, 4499, 6539; строения хим. соединений 3503, 3578, в биохимии: C^{14} 1467Бх, 1536Бх, 1560Бх, 2123Бх, 2130—2132Бх, 2136Бх, 2138Бх, 2143Бх, 2147Бх, 2176Бх, 2180Бх, 2208Бх, 2215Бх, 2216Бх, 2257Бх; N^{15} 1559Бх, 2119Бх; Na^{24} 1741Бх; P^{32} 1735Бх, 1739Бх, 2051Бх, 2149Бх; 2159Бх, 2160Бх, 2281Бх; Cu^{64} 2153Бх; Rb^{83} 1712Бх; J^{131} 1439Бх, 1698—1700Бх, 1755Бх, 1780Бх, 2188Бх; W^{185} 1419; общие вопросы 1466Бх; в пром-сти 4019, 5190, 5820, 6552; в аналитич. химии 4258. Хим. технол. вопросы ядерной техники 4841, 5193, 5201, 5209. Изотопы в геохимии 4125, 4130, 4137, 4163, 4231, 4232, 4241, 4256. Защита от излучений 5167, 5168

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редактор *В. А. Соколов*

3740. **Замечания к основной гипотезе теории необратимых процессов К. Попова.** **Пенлу** (Remarques sur l'hypothèse fondamentale de la théorie des processus irréversibles de K. Popoff. Péneloux André), C. r. Acad. sci. 1957, 244, № 21, 2589—2591 (франц.)

Обсуждается гипотеза К. Попова (РЖХим, 1957, 3835), согласно которой в термодинамике необратимых процессов можно ввести связь между обобщенными силами и ускорениями (т. е. производными по времени от потоков), аналогичную 2-му закону Ньютона. На примере маятника с трением показана несправедливость этой гипотезы. И. Фишер

3741. **Теория явлений переноса в полностью ионизированном газе на основе статистической механики.** **Бриттин** (Statistical mechanical theory of transport phenomena in a fully ionized gas. Brittin Wesley E.), Phys. Rev., 1957, 106, № 5, 843—847 (англ.)

Статистическая механика неравновесных процессов, развитая Кирквудом. Ирвингом и Цванигом, применена к системе заряженных частиц, взаимодействующих через электромагнитное поле. Частицы и поле рассматриваются с точки зрения как классической, так и квантовой статистик. Показано, что макроскопич. ур-ния Максвелла справедливы для усредненных полей квантово-статистич. ансамблей. Выведены точные формы гидромагнитных ур-ний, которые отличаются от общепринятых. Резюме автора

3742. **Второе начало термодинамики и образование структур в природе.** **Хазе** (Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik und die Strukturbildung in der Natur. Haase Rolf), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 15, 409—415 (нем.)

Иногда считают, что процесс образования кристаллов и процесс развития организма протекают в направлении, противоположном тому, которое следовало бы ожидать, исходя из второго начала термодинамики, ибо кристалл представляет собой более упорядоченную структуру, чем жидкость, и организм — как отдельно взятый в процессе развития, так и совокупность организмов некоторого вида — развивается в направлении усложнения. Если учесть, что второе начало термодинамики применимо только к изолированным системам, то противоречия, как показано, не возникает: кристаллизующаяся жидкость вместе с термостатом, которому она отдает тепло, действительно переходит из менее вероятного состояния в более вероятное. Организм представляет собой стационарную (если отвлечься от колебаний типа: сон — бодрствование, работа — отдых и т. п.) неравновесную систему, поэтому следует учитывать не только увеличение энтропии из-за распада в-в в организме, но и потоки энтропии, возникающие в результате взаимодействия организма со средой. Как показывает анализ на основе феноменолог. термодинамики необратимых процессов, для необратимых процессов в произвольной системе характеристич. величиной является не энтропия или какая-либо другая функция состояния (напр. свободная энергия), а возникновение энтропии, которое всегда, за исключением равновесных состояний, положительно; это общее положение применимо и в биологии и согласуется с наблюдаемыми явлениями. Обсуждается вопрос о «тепловой смерти». А. Алмазов

3743. **Выражение химического потенциала через интенсивные величины.** **Тьюнелл** (Evaluation of the chemical potential in terms of intensive quantities. Tunell George), Amer. J. Sci., 1957, 255, № 4, 261—265 (англ.)

Показано, что хим. потенциал μ_k следующим образом выражается через интенсивные величины: $\mu_k = E - TS + pV - m_1 (\partial E / \partial m_1)_{S,\,V,\,m_2,\ldots m_{n-1}} - \cdots + (1 - m_k) \times (\partial E / \partial m_k)_{S,\,V,\,m_1,\ldots m_{k-1},\,m_{k+1}\ldots m_{n-1}} - m_{n-1} (\partial E / \partial m_{n-1})_{S,\,V,\,m_1,\ldots m_{n-2}}$, где E — уд. энергия, T — абс.

т-ра, S — уд. энтропия, p — давление, V — уд. объем, m_k — доля массы компонента k. А. Алмазов

3744. Первое начало термодинамики для непрерывной среды при движении. Гросман (The first law of thermodynamics for a continuous medium in mass motion. Grossman Lawrence M.), Amer. J. Phys., 1957, 25, № 4, 257—261 (англ.)

Из первого начала термодинамики в обычной дифференциальной форме выведена интегральная форма закона сохранения энергии для непрерывной среды, в которой происходит перемещение в-ва. Рассмотрены различные частные случаи. А. Алмазов

3745. На пути к достижению температур порядка 10^{-6} абсолютной шкалы. Курти (Towards the microdebree absolute temperature range. Kurti N.), Sci. Progr., 1957, 45, № 179, 401—417 (англ.)

Обзор. Библ. 18 назв. А. Алмазов

3746. Теплоемкость сверхпроводящих Al, Sn и V ниже 1° К. Гудман (La chaleur spécifique des supraconducteurs Al, Sn et V au-dessous de 1° K. Goodman Bruce Bailey), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 24, 2899—2902 (франц.)

При помощи калориметра, основанного на адиабатич. размагничивании (Goodman B. B. Comptes rendus de la conférence de physique des basses températures. Paris, 1955, p. 506), измерена теплоемкость в сверхпроводящем состоянии Al при 0,2—1,3° К, Sn при 0,4—2° К; для V получены предварительные результаты при 0,4—0,6° К; ниже 0,4° К теплоемкость Sn и V слишком мала для измерения. Зависимость теплоемкости от т-ры может быть приближенно выражена экспоненциальным ур-нием. Зависимость C_s/T^3 от T, где C_s — общая теплоемкость, проходит для Al и Sn через максимум. При нанесении на график электронной теплоемкости в приведенных координатах кривые для различных металлов не совпадают, т. е. закон соответственных состояний неприменим. Б. Анваер

3747. Термодинамические свойства некоторых метилбензолов от 0° до 1000°К. Хастингс, Николсон (Thermodynamic properties of selected methylbenzenes from 0 to 1000°K. Hastings S. H., Nicholson D. E.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 6, 730—735 (англ.)

Получены ИК-спектры 1,2-диметилбензола (I), 1,2,3- (II) и 1,2,4-триметилбензолов (III), 1,2,3,4- (IV), 1,2,3,5- (V) и 1,2,4,5-тетраметилбензолов (VI), пентаметилбензола (VII) и гексаметилбензола (VIII). Чистота в-в 99,93; 99,98; 99,67; 99,92; 99,92; 99,86; 95,8 и 95 мол.% соответственно. Рассчитаны моменты инерции. Барьеры внутреннего вращения групп CH_3 вычислены с использованием эксперим. значений энтропии и составляют в I 1800, а в II и III 1400 и 3200 *кал/моль* для крайнего и центрального положений соответственно. Предположено, что в VIII вращение каждой группы CH_3 заторможено более, чем на 3200 *кал/моль*. Вычислены и табулированы $(H^0-H_0^0)/T$, $(F^0-H_0^0)/T$, S^0, C_p^0, $\Delta H^0_{(обр.)}$ и $\Delta F^0_{(обр.)}$ для I—VIII в состоянии идеального газа в интервале 0°—1000° К. В. Колесов

3748. Термодинамические функции некоторых галогенированных ацетонитрилов. Джанз, Уэйт (Thermodynamic functions for some halogenated methyl cyanides. Janz George J., Wait Samuel C., Jr), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1766—1768 (англ.)

На основании спектроскопич. данных вычислены для CF_3CN, CF_2ClCN, $CFCl_2CN$ и CCl_3CN в интервале 298—1500° К значения $(H-H_0^0)/T$, $(F^0-H_0^0)/T$, C_p^0 и S^0. А. Золотаревский

3749. Влияние многократной термической ионизации на теплоемкость газов. Гаек Ю. В., Тиман Б. Л., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, 31, № 4, 706—707

В общем виде вычислена поправка (C'_v) к теплоемкости газа, обусловленная многократной термич. ионизацией. Теплоемкости сильно зависят от т-ры при десятках и сотнях тысяч градусов. См. также РЖХим, 1955, 54609. Ю. Любитов

3750. Измерение теплоемкостей газов. Хюц-Обер (Contribution à la mesure des chaleurs spécifiques des gaz. Huetz-Aubert, m-me), J. phys. et radium, 1956, 17, № 10, 849—858 (франц.)

Изэнтропическая сжимаемость газа находится из частоты колебаний столба ртути в U-образной трубке, к коленам которой присоединены шарообразные резервуары, содержащие исследуемый газ. Колебания возбуждаются либо путем качания всей установки, либо с помощью импульсов, подаваемых в соединительное колено U-образной трубки. Изотермич. сжимаемость вычисляется по ур-нию состояния Бертло или Рокара. Полученные значения $\gamma = C_p/C_v$ для $p \to 0$ для ряда газов сравнены с результатами измерений других авторов и со значениями, вычисленными из спектроскопич. данных. А. Лихтер

3751. О сжимаемости и теплоемкости метилового, этилового и пропилового спиртов. Ширкевич М. Г., Уч. зап. Моск. обл. пед. ин-т, 1956, 43, 119—127

По данным о зависимости объема от давления при постоянной т-ре рассчитаны изотермич. сжимаемости (ИС) метилового, этилового и пропилового спиртов, воды и этилового эфира. Расчетные данные для этилового эфира согласуются с литературными. Показано, что ИС насыщ. паров CH_3OH и C_2H_5OH, а также ИС перегретых паров всех указанных выше спиртов подчиняются закону соответственных состояний. По рассчитанным значениям ИС и заимствованным из литературы данным об адиабатич. сжимаемости рассчитано отношение C_p/C_v насыщ. и перегретых паров всех указанных спиртов, а также C_p и C_v перегретых паров CH_3OH и C_p насыщ. паров C_2H_5OH. В. Коган

3752. К вопросу об определении показателя адиабаты легкокипящих углеводородов при различных давлениях и температурах на основании измерения скоростей ультразвука. Террес, Ян, Рейсман (Zur Kenntnis der Bestimmung von adiabatischen Exponenten leicht siedender Kohlenwasserstoffe bei verschiedenen Drucken und Temperaturen durch Messung der Ultraschallgeschwindigkeiten. Terres Ernst, Jahn Willy, Reissmann Helmut), Brennstoff-Chemie, 1957, 38, № 9-10, 129—141 (нем.)

Описан интерферометр для прецизионного измерения скоростей c ультразвука (частота $\sim$500 *кгц*). Измерены величины c в метане, этане, пропане, этилене и пропилене при 20—175° и давлениях до 120 *кГ/см²* (через 10 *кГ/см²*) с ошибкой 0,2—0,5%. Рассмотрено возможное влияние дисперсии звука на точность вычисления из акустич. данных отношения теплоемкости при постоянном давлении C_p к теплоемкости при постоянном объеме C_v. На основании найденных значений c и литературных данных об изотермич. сжимаемости указанных выше углеводородов, а также для бутана и бутилена вычислены и табулированы (ошибка $\sim$1—2%) значения C_p/C_v. Особенное внимание уделено зависимости между т-рой и давлением, при которых скорость звука в углеводородах имеет миним. величину. Обсуждены акустич. свойства в-ва вблизи крит. точки. Сопоставлен с опытом вывод теории соответственных состояний, согласно которому отклонение наблюдаемых величин C_p/C_v от идеальных в одинаковых приведенных состояниях тем больше, чем

меньше мол. вес углеводорода. Приведены значения постоянных A, B и C в приближенном ур-нии $C_p/C_v = A + Bp + Cp^2$ (p — давление) для интервала т-р 20—175° для всех исследованных углеводородов. Библ. 53 назв. Б. Кудрявцев

3753. **О термохимическом разложении сульфата цинка. Печковский В. В.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1467—1470

Исследованы скорость термического разложения $ZnSO_4$ и состав твердых и газообразных продуктов обжига в зависимости от т-ры, продолжительности опыта и конц-ии O_2 в газе, пропускаемом над нагреваемым сульфатом. Разложение $ZnSO_4$ в токе воздуха протекает с заметной скоростью уже при 750° с образованием ZnO, SO_3, SO_2 и O_2. С увеличением т-ры и продолжительности опыта и уменьшением конц-ии O_2 доля SO_3 в обжиговом газе падает (особенно при 850—900°), однако во всех случаях остается выше рассчитанной по равновесной р-ции $SO_3 \rightleftarrows SO_2 + {}^1/_2O_2$. А. Золотаревский

3754. **Термохимическое исследование взаимодействия двуокиси хлора с перекисью водорода. Флис И. Е., Салнис К. Ю., Мищенко К. П.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1471—1473

Измерен при 10—35° тепловой эффект взаимодействия ClO_2 с H_2O_2 с образованием хлоритов. В щел. среде H_2O_2 диссоциирует с образованием иона пергидроксила HO_2^- и р-ция протекает по механизму $2ClO_2$(р-р) + H_2O^- + OH^- = $2ClO_2^-$ + H_2O(жидк.) + + O_2(газ). На основании эксперим. данных получено $\lg K = -98840/T - 1669 \lg T + 1{,}27\ T + 4099{,}8$. Вычислены изменения энтальпии, изобарного потенциала и энтропии р-ции при указанных т-рах. При 298° $\Delta H = -21{,}3$ *ккал/моль*, $\Delta Z^\circ = -23{,}4$ *ккал/моль*, $\Delta S = 6{,}78$ энтр. ед. А. Золотаревский

3755. **Теплота образования соединения треххлористого галлия с хлорокисью фосфора. Гринвуд, Перкинс** (The heat of formation of gallium trichloride — phosphorus oxychloride. Greenwood N. N., Perkins P. G.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 4, № 5—6, 291—295 (англ.)

Описан цельностеклянный калориметр для измерений теплот р-ций гигроскопич. и нестойких в-в в инертной среде, позволяющей производить определения с суммарной ошибкой ± 0,5—1%. Измерены теплота гидролиза $POCl_3$ $-\Delta H = 79{,}60 \pm 0{,}05$ *ккал/моль*, теплота р-ции $GaCl_3$ (тв.) + $POCl_3$ (жидк.) = $GaCl_3 \cdot POCl_3$ (тв.) при 25° равно $-\Delta H = 10{,}1_7 \pm 0{,}01$ *ккал/моль*, что соответствует стандартной теплоте образования комплекса из элементов, равной $-\Delta H^\circ_f$ 280,0 *ккал/моль*. Для р-ции $GaCl_3$ (газ) + $POCl_3$ (газ.) = $GaCl_3 \cdot POCl_3$ (газ) $-\Delta H = 22{,}6$ *ккал/моль*. А. Золотаревский

3756. **Теплоты гидрирования. Часть I. Додекадиины-3,9 и -5,7. Флиткрофт, Скиннер, Уайтинг** (Heats of hydrogenation. Part 1. Dodeca-3 : 9 and-5 : 7 diynes. Flitcroft T., Skinner H. A., Whiting M. C.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 6, 784—790 (англ.)

Описан калориметр для определения теплот гидрирования (ΔH) ненасыщ. углеводородов в р-ре. Перемешивание реагентов осуществляется встряхиванием всего калориметра, что позволяет улучшить контакт реагентов с катализатором и ускорить р-цию. При 25° для полного гидрирования необходимо время 10—20 мин. Определены ΔH фумаровой и малеиновой к-т (кристаллич.), гексена-1, додекадиина-3,9 (I), додекадиина-5,7 (II) и октадиина-1,7 (жидк.). до кристаллич. янтарной к-ты и жидких алканов, составляющие 31,15 ± 0,3; 36,61 ± 0,4; 30,1 + 0,4; 131,15 ± 0,5; 127,25 ± ± 0,7 и 139,7 ± 1,2 *ккал/моль* соответственно. По разности ΔH I и II описанным ранее методом (Mulliken и др., J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 41) вычислена энергия сопряжения системы —C≡—C≡C—, равная ~ 10 *ккал/моль*. В. Колесов

3757. **Золотой калориметр для изучения термохимии растворов с термометрической чувствительностью в 0,00005°. Определение удельной теплоемкости растворов йодистого цезия с точностью ±0,03%. Капустинский А. Ф., Липилина И. И., Самойлов О. Я.** (Calorimètre en or pour étude thermochimique des solutions avec une sensibilité thermomètrique de 0,00005°; détermination de la chaleur spécifique des solutions d'iodure de cesium à 0,03% près. Kapoustinsky A. F., Lipilina I. I., Samoilov O. J.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 5, 343—347 (франц.)

Перевод (см. РЖХим, 1957, 12264).

3758. **Термодинамическое рассмотрение влияния раздробления реагента на состояние химического равновесия системы. Томасси** (Metoda termodynamicznego opisu reagujących układów o unormowanych warunkach przepływu strumienia reagentów. Tomassi Witold), Zesz. nauk. Politechn. warz., 1957, № 30, 3—17 (польск.; рез. русск., англ.)

Доказано, что раздробление реагента влияет в значительной степени на константу равновесия р-ции. Раздробление реагирующих в-в оказывает действие, обратное тому, что происходит при раздроблении продукта р-ции. Раздробление на частицы с плоскими сторонами термодинамически сказывается больше, чем раздробление на частицы с искривленной поверхностью. Резюме автора

3759. **К вопросу о равновесии $UJ_4 \rightleftarrows UJ_3 + J$. Попов М. М., Сенин М. Д.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1479—1481

Исследована р-ция $UJ_4 \rightleftarrows UJ_3 + J$ при 1097—1176° K методом замораживания равновесного состояния и последующим анализом продуктов диссоциации. Константа равновесия $K_p = P_J / P_u J_4 = 4{,}57 \cdot 10^{-2}$ при 1097° K и $5{,}37 \cdot 10^{-2}$ при 1176° K. Вычислены (в *ккал/моль*) для р-ции UJ_3(жидк.) + J(газ) = UJ_4(газ) теплота р-ции при 1136° K 5,2±0,7, максим. работа при 1097° K $A = 6{,}73 \pm 0{,}05$, при 1176° K $A = 6{,}83 \pm 0{,}01$. Для UJ_3 найдена плотность $d_4^{25} = 6{,}38$ *г/см³*, т. пл. 766,5 ± ± 1° C. А. Золотаревский

3760. **Исследование обратимой реакции водорода с окислом четырехвалентного молибдена. Монье** (Etude de la réaction réversible de l'hydrogène sur l'oxide molybdène tétravalent. Monnier Gilbert), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 6, 766—767 (франц.)

Равновесие р-ции $^1/_2$ MoO_2(тв.) + H_2(газ) = $^1/_2$ Mo(тв.) + H_2O(газ) изучено способом, отличающимся от прежних работ, в приборе, описанным ранее (РЖМет, 1957, 5572). Ток газа с определенным соотношением $p(H_2O)/p(H_2)$ проходит через горизонтальную печь диам. 20 *мм*, в которой находится Mo-лодочка, содержащая порошкообразный MoO_2 и металл, полученные при 450° из молибдата NH_4 восстановлением H_2. При данной т-ре скорость восстановления вблизи равновесия выше скорости окисления. Выше 1200° скорость окисления такова, что лодочка быстро превращается в MoO_2. Результаты измерения константы равновесия при 850—1200° выражены ур-нием: $\lg K = -2450/T + 1{,}68$. Отсюда, пользуясь величиной $\Delta H = 140{,}9$ для образования MoO_2 (РЖХим, 1956, 42591), получают для р-ции $\Delta H_{298} = 12{,}65$ *ккал/моль*. Для стандартной энтропии MoO_2 вычислено 11,4 энтр. ед. Б. Анваер

3761. **Влияние заместителей в нафталине. Константы ассоциации комплексов замещенных нафталинов с пикриновой кислотой. Гарднер, Стамп** (Substituent effects of naphthalene. Association constants of

substituted naphtalene-picric acid complex. Gardner Pete D., Stump Warren E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2759—2762 (англ.)

Определены констаты ассоциации комплексов, образованных 25 замещ. нафталинами (донор) (I) с пикриновой к-той (акцептор) (II) методом изучения распределения компонентов между хлороформом и водой. Экспериментально определялось изменение содержания II в $CHCl_3$ в присутствии I. Из значений констант ассоциации $K_{27^\circ} = 2,31$ и $K_{8^\circ} = 3,31$ найдено $\Delta H = -3,1$ *ккал/моль*, $\Delta S - 8,7$ энтр. ед., что значительно отличается от величин, полученных спектрофотометрич. методом. Это объясняется тем, что последний определяет лишь образование π-комплекса с кольцом, тогда как по методу распределения можно оценить также дополнительные силы (дисперсионные и др.). У алкилнафталинов устойчивость комплексов понижается с увеличением размеров заместителя. Константы ассоциации галогеннафталинов значительно ниже, чем у алкилнафталинов, а у алкоксинафталинов — значительно выше. Присутствие ацетильной группы уменьшает π-электронную плотность кольца и ослабляет связь в комплексе. Обсуждены влияние стерич. факторов, индуктивного эффекта и резонанса.

А. Золотаревский

3762. Промежуточные стадии реакций образования карбидов титана, циркония, ванадия, ниобия и тантала. Самсонов Г. В., Укр. хим. ж., 1957, 23, № 3, 287—296

С применением тензиметрич. методики (РЖХим, 1955, 46307) исследовано образование карбидов Ti, Zr, V, Nb и Ta при восстановлении соответствующих окислов углеродом. Рентгеновским и хим. анализом подтверждено прохождение р-ций через стадии промежуточных окислов. Определено, что ZrO имеет куб. гранецентр. решетку с периодом *a* 4,62 А. По данным тензиметрич. опытов вычислены энтальпии образования окислов (*ккал/моль*): Zr_2O_3 433, ZrO 151, VO 102, V_4O 109, TaO_2 190 и Ta_4O 96.

А. Золотаревский

3763. Равновесие и кинетические явления в жидких тройных системах Au — Cd — Hg и Au — Zn — Hg. Хартман, Шёльцель (Gleichgewichte und kinetische Erscheinungen in den flüssigen ternären Systemen Au — Cd — Hg und Au — Zn — Hg. Hartmann Herman, Schölzel Karl), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, 9, № 1-2, 106—126 (нем.)

Изменение активности *a* Cd и Zn в разб. жидких амальгамах Au — Cd — Hg (I) и Au — Zn — Hg (II) в зависимости от т-ры и конц-ии изучено методом измерения э.д.с. Обнаруженное ранее (Tammann G., Jander W. Z., anorgan. und allgem. Chem., 1922, 124, 105) сильное понижение *a* Zn при атомном отношении Au : Zn=1 связывается с образованием соединения AuZn (III). III незначительно диссоциировано при 20 и 90°, а AuCd (IV) незначительно — при 20° и почти полностью — при 90° и при содержании Au в $I < 4 \cdot 10^{-4}$ мол. долей. Отмечено, что *a* Au уменьшается вследствие образования соединения Au с Hg, значительно менее устойчивого, чем III и IV. В амальгамах Ag — Cd — Hg, Cu — Cd — Hg, Ag — Zn — Hg и Cu — Zn — Hg *a* Cd и Zn сильно зависит от конц-ии Ag и Cu. Вычислено изменение свободной энергии ΔG (в *ккал/моль*) для р-ции образования III: —12,4 (20°); —11 (90°) и IV: —6,3 (20°). Энтальпия образования ΔH (в *ккал/моль*) для III: —19 (20°); —13 (90°) и для IV: между —7 и —10 (20°). На примере I рассмотрена кинетика р-ций на основании предположения об электростатич. взаимодействии атомов.

Г. Бабкин

3764. О давлении паров полония при комнатной температуре. Ауслендер, Джорджеску (Despre presiunea de vapori a poloniului la temperatura camerei. Ausländer J., Georgescu Iulia), Studii şi cercetări fiz., 1957, 8, № 1, 17—23 (рум.; рез. русск., англ.)

Предварительные результаты опытов с толстослойными фотопластинками показывают для давления паров полония при комнатной т-ре значение порядка $0,5 \cdot 10^{-14}$ *мм* рт. ст.

Резюме авторов

3765. Изучение равновесных упругостей пара двуокиси германия. Давыдов В. И., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1460—1466

Изучены эффузионным методом Кнудсена в интервале 880—1080° равновесные давления над GeO_2. Описаны методика работы и аппаратура. Диссоциация GeO_2 при указанных т-рах практически отсутствует. При 980° происходит переход GeO_2 из одной кристаллич. модификации (тетрагон.) в другую (гексагон.); теплота перехода 42 *ккал/моль*. Рассчитаны давления диссоциации GeO_2 при 880—980° по ур-нию $\lg P$ (*мм*) $= -15\,620/T + 10,16$. Вычислены изменения энтальпии и энтропии при испарении GeO_2 до фазового превращения $\Delta H = 29,5$ *ккал/моль*, $\Delta S = -0,2$ энтр. ед., после превращения $\Delta H = 71,5$ *ккал/моль*, $\Delta S = 33,3$ энтр. ед.

А. Золотаревский

3766. Давление диссоциации $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ при 25—45°. Попов М. М., Гагаринский Ю. В., Степаненко Н. Н., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1457—1459

С применением дифференциальных тензиметров измерено давление диссоциации $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ при 25—45°. Исправленные средние эксперим. значения удовлетворяют ур-нию $\lg P$ (*мм* рт. ст.) $= 10,228 - 2967/T$. Вычисленная теплота гидратации Li_2SO_4 жидкой водой равна 3,18 *ккал/моль*.

А. Золотаревский

3767. Исследование появления молекулярных соединений в паре расплавов амальгам калия. Рёдер, Моравец (Untersuchungen über das Auftreten von Verbindungsmolekülen im Dampf von Kaliumamalgam-Schmelzen. Roeder Alfred, Modawietz Wilhelm), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 5, 431—454 (нем.)

Для установления состава паровой фазы над расплавами амальгам калия были применены 3 различных метода: определение общего давления спиральным кварцевым манометром, анализ конденсата при перегонке под вакуумом и определение мол. веса по методу Фольмера — Неймана — Фелькера. Поведение пара при низких т-рах описывается при допущении появления молекул HgK_3. При т-рах более высоких, чем 250°, появляются соединения более бедные калием. Истинные активности, полученные для парц. атомных долей, при интерпретации с помощью закона действующих масс находятся в согласии с результатами, полученными при измерении э.д.с. Эти активности удовлетворяют ур-нию Дюгема — Маргулеса. Из температурных зависимостей активности вычислены теплоты и энтропии смешений; помимо этого, вновь определены кривые давления паров чистой ртути и калия и теплоты испарения сплавов в зависимости от составов.

В. Илларионов

3768. Физические свойства галогенфторидов. Сообщение X. Система трехфтористый хлор — фтористый водород. Измерения давления пара и электропроводности. Роджерс, Спирс, Паниш (Physical Properties of the Halogen Fluorides. X. The chlorine trifluoride — hydrogen fluoride system. Some vapor pressure and conductance measurements. Rogers Max T., Speirs John L., Panish Morton B.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 3, 366 (англ.)

Измерены давление пара при 0° и уд. электропроводность при 25 и —78° жидкого р-ра HF в ClF_3. Методика и аппаратура описаны ранее (РЖХим, 1957, 29937; 53898). Система проявляет значительные положительные отклонения от закона Рауля. Азеотропная смесь имеет состав 65 ± 10 мол.% HF. Проведенные иссле-

дования не подтверждают факта существования стабильного комплекса HF с ClF_3. Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 40563. С. Бык

3769. **Двухкомпонентные системы с ограниченной взаимной растворимостью.** Свентославский, Стецкий (Series of binary mixtures with limited mutual solubility. Świętosławski W., Stecki J.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, **5**, № 2, 155—159 XIV (англ.; рез. русск.)

Представлены схемы образования зеотропов и азеотропов 2-компонентных систем (A, H_i) из азеотропного агента A и представителя гомологич. ряда H в случае ограниченной взаимной растворимости компонентов. А. Золотаревский

3770. **Гетероазеотропные трехкомпонентные системы.** I. Стецкий (Heteroazeotropic ternary systems. I. Stecki J.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, **5**, № 4, 421—427, XXXIII (англ.; рез. русск.)

Изложены общие условия, определяющие положение гетероазеотропной линии и состав 3-компонентного гетероазеотропа в частично смешивающихся системах. Рассмотрены системы, в которых одна пара жидких компонентов (1,3) вовсе не смешивается, тогда как 2 основные пары (1,2) и (2,3) образуют 2-компонентные системы, смешивающиеся во всех отношениях. Полагается, что в 3-компонентной системе можно пренебречь гомогенизацией в пределах конц-ий от стороны треугольника конц-ий 1—3 вплоть до гетероазеотропной линии (коннода, на которой лежит точка тройного гетероазеотропа). Это предложение позволяет найти колич. зависимости, выведенные для регулярных р-ров. Выведен ряд неравенств, включающих составы 2-компонентных азеотропов, состав 3-компонентного гетероазеотропа и состав жидких фаз, образующих гетероазеотроп. Резюме автора

3771. **Вычисление равновесных составов жидкости и пара для бинарных смесей углеводородов при различных давлениях.** Лу (Prediction of vapor-liquid equilibrium data for binary hydrocarbon mixtures at various total pressures. Lu Benjamin C.-Y.), AIChE Journal, 1956, **2**, № 4, 525—528 (англ.)

Предложен метод расчета равновесных составов жидкости и пара для неидеальных бинарных смесей углеводородов при различных давлениях, в котором используются данные для рассматриваемой системы, полученные при каком-либо одном известном давлении. Метод основан на соотношениях, установленных Кларком (Clark A. M., Trans. Faraday Soc., 1945, **41**, 718): $y_1/y_2 = (ax_1/x_2) + b$ для высоких значений x_1 и $y_2/y_1 = (a'x_2/x_1) + b'$ для высоких значений x_2. В этих ур-ниях x_1, x_2 — мол. доли легко- и тяжелолетучего компонентов в жидкости, а y_1 и y_2 — в равновесном паре; a, a', b и b' — константы, для вычисления которых приведены соответствующие ур-ния. Применимость предложенного метода проверена на 6 неидеальных смесях: гептан — этилбензол, гексан — толуол, метилциклогексан — толуол, нафталин — тетрадекан, октан — этилбензол и 2,2,4-триметилпентан — толуол, для которых отправными являлись данные, полученные при атмосферном давлении. Расчеты производились в области давл. от 50 *мм* рт. ст. до 4 *ата*, причем во всех случаях отмечено хорошее соответствие эксперим. и расчетных данных. Ю. Петровский

3772. **Равновесие жидкость — пар при высоком давлении в неидеальных растворах. Часть II. Система бензол — метилэтилкетон.** Рао, Свами, Рао (Hogh pressure vapour-liquid equilibria of non-ideal solutions. Part II. Benzene-methyl ethyl ketone system. Rao V. N. Kumarkrishna, Swami D. R., Rao M. Narasinga), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 5, B195—B201 (англ.)

Равновесие жидкость — пар системы бензол — метилэтилкетон (I) исследовано при давл. 3—18 *кГ/см²*. Измерения проводились на описанном ранее (часть I, РЖХим, 1957, 68456) приборе циркуляционного типа, работающем при повышенном давлении. Эксперим. равновесные данные коррелировались при помощи ур-ния Редлиха — Кистера с 3 константами A, B и C; получены ур-ния, связывающие эти константы с общим давлением π. Предложены ур-ния, связывающие состав азеотропной смеси x_{1az} (в мол.% I) с т-рой: $t^2_{az} = (61 \cdot 10^3)$ $\lg x_{1az} - 93{,}979 \cdot 10^3$ и азеотропную т-ру в °К с общим давлением: $\lg T = 2{,}4263 + 0{,}1018$ $\lg \pi$; $x - y$-данные описываются ур-нием $\lg y_1/y_2 = m \lg x_1/x_2 + C$. Система становится неазеотропной при давл. > 9 *кГ/см²*. С. Бык

3773. **Равновесие жидкость — пар для смесей диоксан — бензол — и диоксан — толуол.** Гропшиану, Мурэреску (Echilibre lichid — vapori pentru amestecuri dioxan — benzen şi dioxan — toluen. Gropşianu Z., Murărescu M.), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR. Baza Timişoara. Ser. ştiinţe chim., 1956, **3**, № 1—2, 81—86 (рум.; рез. русск., франц.)

Описан простой прибор для определения равновесия жидкость — пар при атмосферном давлении, в котором осуществляется дифференциальная перегонка, вследствие уменьшения объема паров и конденсата. Дополнены литературные данные, относящиеся к двум бинарным системам с диоксаном. Результаты опытов представлены на диаграммах $t - x$ и $y - x$ при атмосферном давлении и в таблицах. Резюме авторов

3774. **Равновесие жидкость — пар. I. Прибор для определения равновесия жидкость — пар.** Свентославский, Земборак, Бжостовский. **II. Система -декан — уксусная кислота — 2,6-лутидин.** Земборак, Бжостовский (Vapour-liquid equilibria. I. An apparatus for determining the vapour-liquid phase equilibria. Świętosławski W., Zięborak K., Brzostowski W. II. The *n*-decane-acetic acid-2,6-lutidine system. Zięborak K., Brzostowski W.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, **5**, № 3, 305—308, XXV; 309—314 (англ.; рез. русск.)

I. Описан прибор, позволяющий одновременно измерять т-ру кипения и определять состав жидкости и пара. Прибор проверен на системе вода — метанол и работает безукоризненно во всех случаях, когда пар находится в равновесии только с одной жидкой фазой.

II. Исследовано равновесие жидкость — пар системы *н*-декан — уксусная к-та — 2,6-лутидин и составляющих ее бинарных систем. Состав определялся хим. анализом и по коэф. преломления смесей. При 25° система характеризуется ограниченной взаимной растворимостью компонентов. При т-ре кипения при 1 *атм* все смеси однофазны. Определено положение хребтовой линии и точки, отвечающей седловому азеотропу. А. Золотаревский

3775. **Критические константы нафтеновых углеводородов.** Тодос (Critical constants of the naphthenic hydrocarbons. Thodos George), A. I. Ch. E. Journal, 1956, **2**, № 4, 508—513 (англ.)

Для расчета крит. т-р T_c и давлений P_c на основании значений констант a и b ур-ния ван-дер-Ваальса рекомендованы зависимости $a_c^{0{,}626} = 0{,}928 \cdot a_n^{0{,}626}$ (1) и $b_c^{0{,}76} = 0{,}8555 \cdot b_n^{0{,}76}$ (2), в которых сопоставляются a и b *н*-циклопарафинов (c) и соответствующих *н*-алканов (n). Значения a_c и b_c определяются сочетанием (1) и (2) с поправками $\Delta a^{0{,}626}$ и $\Delta b^{0{,}76}$ на замещение H группами CH_3; поправки частично приведены в статье, частично опубликованы ранее (Thodos J., A. I. Ch. E. Journal, 1955, **1**, 165, 168). Для расчета крит. объема алкилнафтенов предложено ур-ние $v_c / 3b = 0{,}8061$ —

$-0{,}01373\, n_c - 0{,}00785\, (\alpha_n + \alpha i) - 0{,}01337\, (n_{cn}' - \alpha_n) - 0{,}0138\, (n_{ci}' - \alpha_i)$, где α_n, α_i — общее число нормальных и разветвленных боковых цепей, связанных с нафтеновым ядром; n_c — общее число атомов углерода в кольце; n_{cn}', n_{ci}' — общее число атомов углерода в боковых цепях. Метод расчета иллюстрирован примерами и применен для вычисления T_c, P_c и v_c более 50 в-в; для 18 в-в результаты сравниваются с расчетом другими методами. Для 5 нафтенов результаты расчета P_c и T_c сопоставлены с температурной зависимостью давления пара, позволяющей оценить надежность последних (РЖХим, 1957, 58351). М. Карапетьянц

3776. Правило определения точки кипения жидкостей. II, III. Коцука (**液體の沸點に關する法則について. 第 2～3 報. 小塚多吉**), **日本化學雜誌,** Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 2, 203—211 (японск.)

Часть I, см. РЖХим, 1956, 4235.

3777. Фазовый переход в In_2Se_3. Миядзава, Сугаикэ (Phase transition of In_2Se_3. Miyazawa Hisao, Sugaike Suezo), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 3, 312 (англ.)

In_2Se_3 (гексагон. ячейка *a* 4,01, *c* 19,2 А, $c/a = 4{,}80$) претерпевает вблизи 200° фазовый переход первого рода, что доказано измерением электропроводности вдоль (0001), термо-э.д.с., константы Холла, термич. расширения в направлении, перпендикулярном оси *c*, и термографически. Переход сопровождается сильным сжатием (скорость которого вдоль оси *c* в 4 раза больше, чем вдоль плоскости 0001) и поглощением тепла. Обратный переход происходит с переохлаждением до 100°. Н. Афонский

3778. Новый фазовый переход в HJ. Хиберт, Хорниг (New phase transition in HI. Hiebert G. L., Hornig D. F.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1762—1763 (англ.)

Исследованы ИК-спектры HJ при низких т-рах. На основании полученных данных сделан вывод, что в фазе, которая устойчива при 25—70° K. HJ обладает упорядоченной структурой, отличающейся от структуры низкотемпературных модификаций HBr и HCl. При ~25° K происходит ранее не описанный переход в фазу, строение которой, в отличие от более высокотемпературной фазы, по-видимому, характеризуется большим числом молекул в элементарной ячейке. Фазовый переход совершается быстро и обратимо, без гистерезиса. Предполагается, что теплота перехода невелика. А. Золотаревский

3779. Влияние величины напряженности электрического переменного поля на температуру фазового перехода в титанате бария. Синяков Е. В., Никоненко А. С., Научн. зап. Днепропетр. ун-т, 1956, 45, 29—33

Исследована температурная зависимость диэлектрич. проницаемости ε $BaTiO_3$ при различных значениях напряженности *E* электрич. переменного поля, приложенного к образцу. Сильное электрич. поле (до 7,6 *кв/см*) и высокая т-ра (до 300°) вызывают большую разрыхленность решетки, сохраняющуюся вплоть до низких т-р. В зависимости $\varepsilon = f(T)$ при увеличении *E* точка Кюри смещается в сторону низких т-р. Прямой и обратный температурный ход ε для одной и той же *E* не совпадают и их различие увеличивается с ростом *E*. Величина ε сильно возрастает, если образец прогреть выше точки Кюри, а затем охлаждать в поле. При этом величина поля насыщения смещается в сторону более низких полей. В сегнетоэлектрич. области т-р величина насыщения уменьшается с увеличением т-ры. А. Золотаревский

3780. Кинетика и теплота превращения моноклинной серы в ромбическую. Дорабяльская, Кро (Kinetyka i ciepło przemiany siarki jednoskośnej w rombową. Dorabialska Alicja, Kroh Jerzy), Zesz. nauk. Politechn. łódzkiej, 1957, № 15, 3—16 (польск.; рез. русск., нем.)

Методом математич. анализа кривых охлаждений по Лазневскому исследованы кинетика и теплота превращения (2,57 *кал/г*) монокл. серы S_β в ромбич. S_α. Изучено влияние на кинетику процесса т-ры, степени размельчения и присутствия зародышей S_α. А. Золотаревский

3781. Энергетическое изучение превращений «второго рода» кремнезема. Лакоде, Эро, Претр (Étude énergétique des transformations «secondaires» de la silice. Lakodey Pierre, Eyraud Charles, Prettre Marcel), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 26, 3071—3074 (франц.)

Описан дифференциальный метод энтальпийного анализа, при котором как к исследуемому, так и к контрольному образцам подмешивается хорошо проводящий теплоту и электричество порошок (напр., графит); нагревание образцов производится пропусканием через них электрич. тока, причем так, чтобы их т-ры были все время одинаковы. Энтальпия р-ции (процесса) ΔH находится графич. интегрированием по результатам измерений добавочной (положительной или отрицательной) электрич. мощности как функции времени; при сравнительно больших тепловых эффектах р-ции воспроизводимость результатов составляет 1—2%. Описанным методом произведены измерения и расчеты для переходов у кристобалита ($\alpha \rightarrow \beta$ при 225° C) и кварца ($\alpha \rightarrow \beta$ при 573° K). Подмешивалось 25% графита, контрольный образец состоял из 75% TiO_2 и 25% графита. ΔH составляет 3,2 *кал/г* для кристобалита и 1,75 *кал/г* для кварца; ввиду малости ΔH точность не превышает 10%. Так как $\Delta H \neq 0$, то эти превращения нельзя отнести к фазовым переходам 2-го рода. В. Урбах

3782. О молекулярном полиморфизме. Поведение серы, растворенной в нитробензоле, вблизи ее точек превращения и плавления. Феррони, Габриэлли (Del «polimorfismo molecolare». Punto di trasformazione e di fusione dello solfo in nitrobenzolo. Ferroni Enzo, Gabrielli Gabriella), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1956, 21, № 1-2, 96—99 (итал.)

Методом обрыва кольца измерено поверхностное натяжение 1%-ного р-ра серы в нитробензоле в интервале 81—125°. Обнаружены экстремумы при 90 (мин.), 95 (макс.), 113 (мин.) и 119° (макс.). Отмечено появление максимума поверхностного натяжения при т-рах, соответствующих полиморфным превращением, также и у р-ров фенантрена и антрацена в декагидронафталине и α-нафтиламина в CCl_4. Г. Левина

3783. Скорость кристаллизации солевого раствора пропорциональна пересыщению. Кретьен, Эбель (La vitesse de cristallisation d'une solution saline est proportionnelle à la sursaturation. Chrétien André, Heubel Joseph), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 24, 2837—2839 (франц.)

Для выяснения зависимости скорости кристаллизации (СК) солей от степени пересыщения р-ров изучена кристаллизация р-ров KNO_3 (I), $NaNO_3$ (II), $NaClO_3$ (III) и NH_4NO_3 (IV). СК для I, II, III и IV и KCl (V) при очень слабых пересыщениях р-ров (0,2—0,5°) пропорциональна пересыщению р-ров. При больших пересыщениях (1—3°) СК I, IV и V пропорциональна квадрату пересыщения. Микроскопич. и фотографич. исследования показали, что кажущееся двоякое поведение I, IV и V обусловлено образованием при значительных пересыщениях р-ров дополнительных очень мелких кристаллов — вторичных зароды-

шей, отщепляемых с поверхности кристаллов, осажденных на введенной затравке. Скорость осаждения вторичных зародышей в 60—100 раз меньше, чем первичных. Ю. Третьяков

3784. **Измерение скорости роста кристаллов хлористого калия в растворе.** Давьон (Mesure de la vitesse de croissance de cristaux de chlorure de potassium au sein d'une solution. Davion Maurice), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 17, 1222—1225 (франц.)

Рост кристаллов KCl исследовался в водн. р-ре, пересыщ. KCl и NaCl. Мелкие кристаллы находились во взвешенном состоянии в восходящем потоке. Циркуляция жидкости поддерживала постоянное пересыщение в р-ре, в который вводили несколько тысяч кристаллов одинакового размера от 0,3 до 0,9 *мм*. В течение опыта продолжительностью 8 час. брались пробы между 3,5 и 8 часами. Константа K_c скорости роста в ф-ле $dm/dt = K_c A\Delta C$ не зависит от площади A кристалла и скорости потока; $K_{c(30°)}: K_{c(26°)} = 1,13$. Г. М.

3785. **О некоторых закономерностях в системе алюминатный щелок — этанол. I. Образование новой фазы.** Ивекович, Бачич (Über einige Gesetzmässigkeiten im System Aluminatlauge — Äthanol. I. Bildung einer neuen Phase. Iveković H., Bačić I.), Croat. chem. acta, 1956, **28**, № 3, 181—190 (нем.; рез. сербо-хорв.)

Изучены концентрационные отношения компонентов при титровании алюминатных щелоков (I) этанолом (II) при 30° до появления первого неустойчивого помутнения, временного насыщения, отвечающего возникновению новой фазы. Последнее в большей степени зависит от конц-ии Al_2O_3, чем Na_2O; кол-во II для данного I пропорционально кол-ву воды. Составлены ур-ния, определяющие распределение воды между составными частями I в момент помутнения. С увеличением конц-ии II и времени постепенно уменьшается растворимость новой фазы выпадает осадок гидрата окиси алюминия. Это объясняется структурными изменениями, в процессе которых при отщеплении OH− гидроксокомплексы переходят в тетрагидроксометалюминат, затем в полиалюминат $Al_n(OH)_{3n}$. Конц-ия отдельных ионов зависит от конц-ии Al_2O_3, Na_2O и модуля щелочности (Na_2O/Al_2O_3). При высоком модуле щелочности равновесие смещается в сторону гидроксокомплексов, при низком — в сторону полиалюмината. Н. Евсеева

3786. **Массопередача при низких давлениях.** Шервуд, Кук (Mass transfer at low pressures. Sherwood Thomas K., Cooke Norman E.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 1, 37—42 (англ.)

Исследован процесс испарения шарика нафталина диам. 1 *см* при давл. от 10^{-4} до 3 *мм* рт. ст. в воздухе, He, CO_2, фреоне-12 и испарения в воздухе жидкого диэтиладипината из чашки диам. 1,19 *см*. Шарик нафталина закреплялся на стержне и помещался внутрь Cu-трубы диам. 5,08 *см*. Т-ра установки поддерживалась равной 0°. Кол-во испарившегося в-ва определялось взвешиванием. Скорость испарения определялась в неподвижном и движущемся газе при числах Рейнольдса Re от 0 до 1,37. Найдено, что в исследованных пределах изменения давления коэф. испарения не зависит от последнего. Скорость испарения в атмосфере He и фреона-12 выше, чем в воздухе и CO_2. С увеличением Re скорость испарения возрастает. Полученные результаты подвергнуты теоретич. обработке при допущении, что скорость испарения зависит от скорости выхода молекул с поверхности испаряющегося в-ва и скорости диффузии через окружающий ее слой газа и что общее сопротивление равно сумме сопротивлений выходу молекул с поверхности и диффузионного. Это предположение подверждается хорошим согласием расчетных и эксперим. данных. Указывается на полуколич. согласие полученных данных с теорией сублимации, предложенной Странским (Stranski I. N., Wolff G., Z. Elektrochem., 1949, 53, 1). В. Коган

3787. **Топоаналитическое исследование диаграмм равновесия многокомпонентных эвтектических систем. II.** Палатник Л. С., Копелиович И. М., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 5, 952—959 (рез. англ.)

Дается обобщение результатов предыдущей статьи авторов (сообщение I, РЖХим, 1957, 60090) на эвтектич. системы с любым кол-вом компонентов. Получены ур-ния всех линейчатых гиперповерхностей, разделяющих области кристаллизации компонентов. Эти ф-лы дают, в частности, и ур-ния гиперплоскостей ликвидуса и солидуса. Для топологич. построения изотермич. и политермич. плоских сечений диаграмм равновесия эвтектич. многокомпонентных систем можно давать только точки плавления компонентов и конц-ии эвтектич. точек частных двойных систем. Расчет сечений сводится к вычислению простых определителей. Предложенная система обозначений позволяет автоматически выписывать все необходимые ур-ния. Л. Палатник

3788. **Криометрический анализ механизма образования смешанных кристаллов в среде расплавленной соли (Na_2SO_4).** Пти (Analyse cryométrique du mécanisme de formation de cristaux mixtes en milieu sel fondu (SO_4Na_2). Petit G.), Colloq. nat. Centre nat. rech. scient., 1955, № 10, 217—222. Discuss, 222—223 (франц.)

Расплавленный Na_2SO_4 образует смешанные кристаллы (СК) с большинством растворяющихся в нем солей. «Криометрическим» методом, т. е. путем измерения понижения т-ры плавления в зависимости от содержания растворенного в-ва в СК, изучены систематически СК сульфатов щел. и щел.-зем. металлов с галоидными солями Na. Образование СК зависит от коэф. электроотрицательности Паулинга, валентности и ионного радиуса. Результаты представлены в виде зависимости величины $(1/K)(\Delta t/m) = 1 - \rho$ от молярности m; K — криоскопич. константа, ρ — отношение конц-ий растворенного в-ва в СК и в р-ре. Полученные кривые горизонтальны для K^+, Rb^+, Cs^+ и ионов галоидов, т. е. образование СК пропорционально конц-ии растворенных в-в. Для щел.-зем. металлов форма кривых различна. При $m \to 0$ $1 - \rho$ стремится к пределу. Для галоидных солей K и $BaCl_2$ ионы ведут себя независимо друг от друга, для CaF_2 термич. изменения не аддитивны. Б. Анваер

3789. **О системе церий — водород.** Диалер, Роте (Über das System Cer-Wasserstoff. Dialer K., Rothe W.), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 10, 970—976 (нем.)

Рентгенографическое исследование показало, что β- и γ-модификации Ce имеют гранецентр. куб. решетку с параметрами соответственно 5,142 и 5,126 A. Превращение β-Ce в γ-Ce, происходящее при т-ре выше 70°, сопровождается уменьшением межатомных расстояний в металле и увеличением электрич. проводимости. Только лишь γ-форма может реагировать с H_2 с образованием CeH_3. Измерения давления диссоциации в зависимости от т-ры и содержания H_2, а также калориметрич. определение теплоты растворения в 2 н. HCl показали, что присоединение трех водородных атомов происходит не с одинаковым значением теплового эффекта. Сделан вывод о существовании промежуточного соединения CeH_2. Г. Бабкин

3790. **Фазовые превращения в системе железо — хром — ванадий.** Корнилов И. И., Матвеева Н. М., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 2, 355—366

Методами дифференциального термич. анализа

(ДТА), измерения твердости, уд. электросопротивления, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов исследованы фазовые превращения в системе Fe—Cr—V для составов, соответствующих разрезам с постоянным содержанием Fe 50 ат.% (P_1) и с постоянными вес. отношениями Cr : V 1 : 3 (P_2) 1 : 1 (P_3) и 3 : 1 (P_4). При высокой т-ре сплавы представляют собой тройные ферритовые твердые р-ры, испытывающие при отжиге или медленном охлаждении превращение $\sigma \to \alpha$, т-ра которого, определенная методом ДТА, для P_1 непрерывно повышается от 868° для FeCr до 1225° для FeV и изменяется по плавным кривым с максимумом при 1170, 1095 и 970° для P_2, P_3 и P_4 соответственно. Образование σ-фазы сопровождается повышением хрупкости и твердости сплавов. Полученные данные подтверждают, что σ-фаза в данной системе является твердым р-ром соединений FeCr и FeV. Построена пространственная диаграмма системы и определена область существования σ-фазы.

Н. Афонский

3791. **О превращениях в твердом состоянии в сплавах системы медь — цинк в области α-твердого раствора. Григорьев А. Т., Соколовская Е. М., Пятницкий В. Н.,** Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1547—1551

Исследованы сплавы системы Cu—Zn в области α-твердого р-ра (дифференц. термич. анализ, электросопротивление и его температурный коэф., твердость, теплоемкость и рентгеновский анализ). Обнаружены фазовые превращения, сопровождающиеся образованием хим. соединения Cu_3Zn, имеющего низкотемпературную модификацию α_1 (превращение при 233°) и высокотемпературную α_2 (превращение при 452°). Приведена диаграмма состояния системы в интервале 0—40 ат.% Zn.

А. Золотаревский

3792. **Система медь — серебро — кадмий. II. Гебхардт, Петцов** (Das System Kupfer — Silber — Kadmium. II. Gebhardt Erich, Petzow Günter), Z. Metallkunde, 1956, 47, № 12, 751—759 (нем.; рез. англ.)

В продолжение прежней работы авторов (сообщение I см. РЖХим, 1957, 18504) исследовано равновесие тройной системы Cu—Ag—Cd методами термич., рентгенографич., микроскопич. и дилатометрич. анализов, а также путем измерения микротвердости. Для определения областей существования твердых фаз сплавов изучены изотермич. разрезы при 600, 500 и 300° и политермич. разрезы с постоянным содержанием Cu (~5%) и Ag (~5%). Установлено образование непрерывного ряда смешанных кристаллов между γ-фазой системы Ag—Cd и γ-фазой системы Cu—Cd. Обнаружено 10 точек 4-фазного равновесия. При 630, 535, 530, 525, 350 и 325° в равновесии участвует жидкая фаза, а при 410, 340, ~ 150 и ~130° в равновесии находятся лишь твердые фазы. Приведена схема процессов превращений в исследованной тройной системе.

Ю. Счесленок

3793. **Исследование фазового состава, строения и границ гомогенности фаз системы ванадий — углерод — кислород. I. Система ванадий — углерод. Гуревич М. А., Ормонт Б. Ф.,** Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1566—1580

Рентгенографическим и хим. методами исследована система V—C в области составов от V до VC в интервале 980—2300°. В системе образуются α-фаза (V и, возможно, твердый р-р C в V, <1 ат. % C), куб. объемноцентр. ячейка с периодом идентичности a~3,018 A; γ-фаза с границами гомогенности от $VC_{0,41}$ до $VC_{0,50}$, гексагон. решетка с параметрами в зависимости от состава в пределах a 2,870—2,894, c 4,546—4,572 A, c/a 1,584—1,580; δ-фаза с границами гомогенности от $VC_{0,60}$ до $VC_{0,63}$, куб. гранецентр. решетка a 4,113—4,130 A; ε-фаза с границами гомогенности от $VC_{0,63}$ до VC, куб. гранецентр. решетка, a 4,150—4,160 A. Приведены рентгенограммы образцов и схематич. фазовая диаграмма системы. Данные испытаний на микротвердость указывают на большую твердость ε-фазы (до 3000 *кг/мм*²). Шлифоспособность карбидных фаз V приближается к таковой SiC.

А. Золотаревский

3794. **Исследование части диаграммы состояния Ti—$TiAu_2$. Петроковский, Фринк, Дюве** (Investigation of the partial constitution diagram Ti—$TiAu_2$. Pietrokowsky Paul, Frink Ellis P., Duwez Pol), J. Metals, 1956, 8, № 8, Sec. 2, 930—935 (англ.)

Исследована система Ti—Au в интервале от 0 до 66,66 ат.% Au и от 400 до 1500°. Все промежуточные фазы: Ti_3Au, TiAu и $TiAu_2$, плавятся конгруэнтно. Небольшие добавки Au понижают т-ру полиморфного превращения Ti. β-Твердый р-р распадается в эвтектоидной точке на α-твердый р-р и Ti_3Au. Растворимость Au в α-твердом р-ре уменьшается с увеличением т-ры.

С. Рубинчик

3795. **Аллотропические превращения в сплавах титана, циркония и урана. Дуайт** (Allotropic transformations in titanium, zirconium and uranium alloys. Dwight Austin E.), J. Metals, 1956, 8, № 2, Sec. 2, 162—163 (англ.)

Исследована применимость ур-ния (Oelsen W., Wever F., Arch. Eisenhüttenwesen, 1948, 19, 97), предложенного для описания равновесия α- и γ-фаз при аллотропич. превращениях сплавов Fe: $\chi_\alpha / \chi_\gamma = -Q_B / RT$, где χ_α и χ_γ — конц-ия растворенного элемента в каждой из фаз, Q_B (в *кал / моль*) — константа. Это ур-ние согласуется с экспериментом для сплавов на основе Ti, Zr и U. Получены кривые периодич. зависимости величины Q_B от атомного номера растворенного в-ва, по которым можно путем экстраполяции определять Q_B для неизученных бинарных систем. Предложен метод контроля правильности диаграмм состояния бинарных сплавов.

Л. Миркин

3796. **Растворимость тория в жидком цинке. Смирнов М. В., Ильющенко Н. Г., Детков С. П., Ивановский Л. Е.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 5, 1013—1018 (рез. англ.)

Методом электронофотографич., металлографич. и термич. анализов исследовались сплавы Zn с Th, содержащие до 25 вес.% Th. Структурными составляющими сплавов являются практически чистый Zn и металлич. соединение Th_2Zn_{17} (I), состав которого установлен хим. анализом. Определена растворимость Th в Zn, составляющая $3{,}55 \cdot 10^{-3}$% при 419,4° и 1,44% при 907°. Найдено изменение изобарного потенциала при образовании I из элементов и вычислены активности и коэф. активностей Th в двухфазном сплаве I (тв.) + Zn (жидк.). При 419,4° активность Th составляет $1{,}82 \cdot 10^{-6}$, при 907° $1{,}35 \cdot 10^{-3}$. Коэф. активности в интервале 419,0—907° возрастает от 0,182 до 0,328, что указывает на сильное взаимодействие между Th и Zn, незначительно меняющееся с т-рой.

Н. Груздева

3797. **Система уран — свинец. Тейтел** (The uranium — lead system. Teitel Robert J.), J. Inst. Metals, 1957, 85, № 9, 409—412 (англ.)

Плавлением чистых U и Pb или полученного предварительно гомог. сплава (~50% U) при т-ре >1280° и последующим охлаждением подтверждено существование выше 1280° области расслоения в жидкой фазе для конц-ий ~ 40—98% U. Растворимость U в Pb определялась плавлением U-стружки и Pb в тигле из плотного графита на фильтре и

спеченного графита. После расплавления при 1000° и давл. 10^{-3} *мм* рт. ст. сплав охлаждался до требуемой т-ры и фильтровался через графитовый фильтр под давлением Ar 0,014 *кг/мм*^{2}. Растворимость U в Pb при 416, 612, 806 и 1000° составляет 0,002; 0,046; 0,26 и 0,59% соответственно. Теплота растворения U в Pb 17 900 *кал/моль*. Нейтронографич. исследованием соединения UPb установлено, что оно имеет объемноцентр. тетрагон. решетку с *a* 11,04, *c* 10,60 А, $c/a = 0{,}961$, 48 (или 52) атомами на элементарную ячейку и плотностью 13,7 *г/см*^{3}. Л. В.

3798. **Физико-химический анализ некоторых полупроводниковых систем. Абрикосов Н. Х.,** Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, **21**, № 1, 141—145

Обзорная статья по результатам исследования систем Cr—Sb, Co—Sb, Fe—Si и Bi—Te. Л. Резницкий

3799. **Исследование влияния никеля на свойства полупроводникового соединения $CoSb_3$. Дудкин Л. Д., Абрикосов Н. Х.,** Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 1, 212—221

Исследовано влияние присадок Ni на свойства открытого авторами (РЖХим, 1957, 71107) полупроводникового соединения $CoSb_3$. Измерения термоэлектрич. свойств указывают на преимущественно металлич. природу связи атомов в NiSb и $NiSb_2$. Изотермич. разрез тройной системы Co—Ni—Sb в области >50% Sb подтверждает существование непрерывного твердого р-ра между γ-фазами двойных систем. Установлено существование тройного твердого ε-р-ра на основе $CoSb_3$, граница насыщения которого Ni отвечает соотношению Ni : Co = 1 : 9. Ni, вводимый в $CoSb_3$, образует донорные примесные уровни, полностью ионизированные при комнатной т-ре. При Ni : Co < 1% значительно повышается подвижность электронов в $CoSb_3$. При бо́льших конц-иях Ni подвижность электронов уменьшается вследствие существенного рассеяния электронных волн ионами Ni. Решеточная теплопроводность ε-фазы снижается с увеличением конц-ии Ni. А. Золотаревский

3800. **Арсениды переходных металлов. Арсениды железа и кобальта. Хейдинг, Калверт** (Arsenides of transition metals: the arsenides of iron and cobalt. Heyding R. D., Calvert L. D.), Canad. J. Chem., 1957. **35**, № 5, 449—457 (англ.)

Рентгенографически исследованы при комнатной и высокой т-рах сплавы Co с As, содержащие до 60 вес.% As. При комнатной т-ре существуют Co_2As и CoAs, претерпевающие фазовые превращения соответственно при 400—500° и ∼ 950°. Третье соединение, вероятно Co_3As_2, образуется по р-ции Co_2As с CoAs выше 940°. Структуры этих соединений сопоставлены со структурами соответствующих соединений в системе Fe—As. Полученные данные указывают на необходимость пересмотра диаграммы состояния системы Co—As. Авторы выражают сомнение в правильности литературных данных по давлению арсенидов Co (Кочнев М. И., Ж. прикл. химии, 1950, **23**, 595). А. Золотаревский

3801. **Твердые растворы металл-окись металла. Часть 1. Постоянные решетки и фазовые соотношения в окиси двухвалентного железа (вюстите) и в твердых растворах окислов двухвалентных железа и марганца. Фостер, Уэлш** (Metal-oxide solid solutions. Part 1. Lattice — constant and phase relationships in ferrous oxide (wustite) and in solid solutions of ferrous oxide and manganous oxide. Foster P. K., Welch A. J. E.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 12, 1626—1635 (англ.)

Измерены постоянные решетки (*a*) для установления границ устойчивости вюститной фазы при 1000°. На образцах с 76,13 и 76,82% Fe, соответствующих границам гомогенности этой фазы, изучено влияние термич. обработки на структуру сплавов. При 570° и малом давлении O_2 вюстит устойчив. Ниже этой т-ры начинается распад на Fe и Fe_3O_4 с частичной диффузией магнетита в решетку остаточного вюстита. В образце с ∼ 25% свободного Fe найдено значение *a* 2.8683 А. Малое изменение *a* магнетита (от 8,395 до 8,3945 А) указывает на незначительную растворимость в нем вюстита. У твердых р-ров FeO-MnO величина *a* при быстром охлаждении меньше, чем при медленном. Для образца с 5% MnO эта разница равняется 0,0015 А, с 40% MnO 0,003 А. Присутствие Mn в вюститной фазе мало влияет на область гомогенности. В двухфазной области, на стороне богатой O_2, *a* вюстита и шпинельной фазы повышаются с увеличением содержания O_2. *a* шпинельной фазы уменьшается с ростом отношения Mn/Fe. Н. Евсеева

3802. **О расшифровке природы термических эффектов на кривых нагревания. Рассонская И. С.,** Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 6, 1284—1291

На примере кривой нагревания шенита $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ показано, что выяснение сущности фазовых превращений и расшифровка природы термич. эффектов возможно при условии использования нескольких методов исследования. На термограмме $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ обнаружено 6 эндотермич. эффектов при 85, 105, 125, 175, 580, и 750°. Первые 4 эффекта обусловлены процессом ступенчатой дегидратации с образованием $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2H_2O$, $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$. По полученным дебаеграммам определены межплоскостные расстояния в кристаллич. решетках шенита и в-в, образующихся в процессе его нагревания. И. Рассонская

3803. **Дифференциально-термический анализ некоторых сульфидов. Сабатье** (Analyse thermique différentielle de quelques sulfures. Sabatier G.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1956, **79**, № 1-3, 172—174 (франц.)

Экзотермический эффект на термограммах сульфидов, отвечающий процессу окисления серы кислородом воздуха, фиксируется при различных т-рах для различных сульфидов. Окисление FeS_2 наблюдается ∼550°, ZnS между 700 и 900°, FeAsS при 570°, CuFeS между 400 и 700°, PbS при 850°. Автор считает возможным наблюдающуюся неодинаковость характера окисления и т-р экзотермич. эффекта использовать для идентификации сульфидов. И. Рассонская

3804. **О термических эффектах на кривых нагревания дистена и андалузита. Соболев В. С., Цветков А. И.,** Геохимия, 1956, № 4, 45—47

Полученные авторами термограммы дистена и андалузита показали, что превращения, протекающие в указанных минералах при нагревании в интервале 800—1650°, сопровождаются поглощением тепла, а не выделением его, как указывалось в прежних работах (Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Львовский гос. ун-т, 1949). По мнению авторов, наблюдающиеся экзотермич. эффекты обусловлены превращением дистена и андалузита в муллит или, практически, ввиду незначительности теплового эффекта перехода силлиманита в муллит, соответствуют переходам дистен — силлиманит и андалузит — силлиманит. И. Рассонская

3805. **Изучение системы двуокись циркония — двуокись титана и исследования превращений закаленных фаз. Валлайс, Шодрон** (Contribution à l'étude du système oxyde de zirconium-oxyde de titane et recherches sur les transformations des phases trempées de haute température. Wallaeys R., Chaudron G.), Colloq. nat. Centre nat. rech. scient., 1955, № 10, 155—159. Discuss, 160—161 (франц.)

Для уточнения диаграммы состояния системы $ZrO_2 - TiO_2$ авторами проведено рентгенографич. исследование фаз, образующихся после закалки образцов, нагретых до 600, 700, 800, 900 и 1050°. Установлено наличие 5 однофазных областей, отвечающих существованию: 1) ZrO_2, 2) твердого р-ра на основе ZrO_2 в пределах 22—38% TiO_2 с величиной параметров решетки, лежащей между значениями таковых для ZrO_2 квадр. и рутила, 3) $ZrO_2 \cdot TiO_2$ с параметрами решетки *a* 4,819, *b* 5,024, *c* 5,444, 4) твердого р-ра ZrO_2 (до 15%) в бруките, 5) твердого р-ра ZrO_2 (до 15%) в рутиле. И. Рассонская

3806. Изучение глиноземистой области тройных алюмосиликатных систем. Сообщение 1. Системы $FeO - Al_2O_3 - SiO_2$ и $MnO - Al_2O_3 - SiO_2$. Галахов Ф. Я., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 5, 525—531

Методом отжига и закалки в атмосфере Ar и последующего исследования под микроскопом в полированных шлифах и в иммерсионных препаратах изучена глиноземистая область в системах FeO (I) — Al_2O_3 (II) — SiO_2 (III) и MnO (IV) — II — III. Проверено положение эвтектич. точки и проведены границы полей муллита и корунда. Исправлена ранее известная диаграмма двойной системы I — II; найдено, что герцинит ($FeO \cdot Al_2O_3$) плавится без разложения. Приводится цифровой материал, диаграммы состояния и микрофотографии кристаллов корунда, муллита и герцинита (т. пл. 1800°). О. Домбровская

3807. Возможные границы твердых фаз ниже плоскости солидуса в поле корунда системы $SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O$. Кристи (Possible sub solidus phase borders in the corundum field of the system $SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O$. Christie Olav H. J.), Norsk geol. tidsskr., 1956, **36**, № 1, 56—61 (англ.)

Исследование кристаллов, извлеченных из стекла, образовавшегося на футеровке заводской стеклоплавильной печи, показало, что в стекле, точка состава которого лежит в поле корунда диаграммы $SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O$, образовались кристаллы из альбита и нефелина. С. Рубинчик

3808. Экспериментальные данные о кривой $P_{CO_2} - T$ для реакции: кальцит + кварц ⇄ волластонит + + двуокись углерода. Харкер, Татл (Experimental data on the $P_{CO_2} - T$ curve for the reaction: calcite + quartz ⇄ wollastonite + carbon dioxide. Harker R. I., Tuttle O. F.), Amer. J. Sci., 1956, **254**, № 4, 239—256 (англ.)

Получены эксперим. данные для р-ции кальцит + + кварц ⇄ волластонит + двуокись углерода и построена моновариантная кривая $P_{CO_2} - T$; эксперим. кривая сравнена с рассчитанной. При давл. < 2813 *кг/см²* образование в земной коре волластонита и CO_2 из кальцита и кварца происходит при более низких т-рах, чем образование периклаза, кальцита и CO_2 из доломита. С. Рубинчик

3809. Растворимость жидкого аммиака в сжатом азоте при давлениях до 4000 атмосфер. Циклис Д. С., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1954, вып. 3, 12—17

Исследована растворимость жидкого аммиака (I) в сжатом до 4000 *ата* азоте (II) при 75 и 80°, а также II в I при давл. 1600—2600 *ата*. Точка максимума на кривой растворимости I в II по мере приближения к т-ре двойной гомог. точки (в которой происходит совмещение крит. точек равновесий газ — газ и жидкость — газ; для системы I — II 87°) превращается в точку возврата, которая, слившись с точкой возврата на кривой растворимости II в I, дает двойную гомог. точку. Подтверждено, что наличие в системе точки перегиба на кривой растворимости жидкости в газе и максимума на кривой растворимости газа в жидкости указывает, что такая система должна иметь область ограниченной взаимной растворимости газов. В. Коган

3810. Исследование системы $ClF_3 - HF$. Николаев Н. С., Малюков И. М., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 7, 1587—1590

Исследована кривая ликвидуса системы $ClF_3 - HF$ в диапазоне конц-ий 0—100% в аппаратуре из тефлона путем снятия кривых нагревания замороженных смесей со скоростью 1 град/мин. Система относится к типу простой эвтектической с составом эвтектики (в вес.%) 44,0 ClF_3 и 56,0 HF: т-ра плавления эвтектики равна —110,7°. А. Золотаревский

3811. Нитрующие кислотные смеси из HNO_3 и SO_3. Хертьес (Nitreerzuren samengesteld uit HNO_3 en SO_3. Heertjes P. M.), Chem. weekbl., 1957, **53**, № 26, 343—346 (гол.)

В общих чертах рассмотрены свойства смесей HNO_3 и SO_3 и механизм действия их при нитровании ароматических в-в. Приведены фазовые диаграммы системы $N_2O_5 - SO_3 - H_2O$ и изотермы давления пара в зависимости от содержания SO_3 в HNO_3. А. Золотаревский

3812. Термическое разложение нитратов редкоземельных и некоторых других металлов. Уэндландт (The thermolysis of the rare earth and other metal nitrates. Wendlandt Wesley W.), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 5, 435—439 (англ.; рез. нем., франц.)

Пиролизом на термовесах (РЖХим, 1956, 22229) определены температурные пределы различных ступеней разложения гидратов нитратов редкоземельных и некоторых других металлов. Ю. Любитов

3813. Диаграмма плавкости системы $BeSO_4 - Na_2SO_4$. Федоров П. И., Чжан Ци-юнь (硫酸鈹—硫酸鈉在高溫下的相互作用. 費多洛夫 П. И. 張啓運), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, **23**, № 1 9—13 (кит.; рез. русск.)

Изучена диаграмма состояния двойной системы сульфата натрия и сульфата бериллия. В системе наблюдается взаимная растворимость компонентов в жидком состоянии, образование небольшой области твердого р-ра со стороны Na_2SO_4 и образование трех двойных соединений: $BeSO_4 \cdot 3Na_2SO_4$ (образуется при 485°), $BeSO_4$, (Na_2SO) (т. пл. 660°) и $3BeSO_4 \cdot Na_2SO_4$. Резюме авторов

3814. Поведение окислов тяжелых металлов в расплавленных хлоридах. Есин О. А., Люмкис С. Е., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 5, 1145—1148

Найдено, что р-ры окислов тяжелых металлов (M) в хлоридах Na, K, Ba расслаиваются из-за микронеоднородности (образование ионных группировок $M^{2+} - O^{2-}$). Коэф. активности M^{2+} снижается при переходе в богатую M область. Р-ры MO в $CaCl_2$ не расслаиваются, благодаря увеличению энергии связи катиона р-рителя с O^{2-}. В. Гейдерих

3815. Исследование взаимодействия пентахлорида ниобия и тетрахлорида циркония с хлоридом магния в расплавах. Коршунов Б. Г., Сильвестрова Н. А., Тр. Моск. ин-та тонкой хим. технол., 1956, вып. 6, 21—25

Изучены диаграммы плавкости систем $NbCl_5 - MgCl_2$ и $ZrCl_4 - MgCl_2$. Растворимость $MgCl_2$ в расплавленных $NbCl_5$ и $ZrCl_4$ весьма мала. Эвтектика 1-й системы лежит при 97% $NbCl_5$ и 192°; 2-й системы — при 98,5% $ZrCl_4$ и 426°. $NbCl_5$ и $ZrCl_4$ не растворяются в расплавленном $MgCl_2$. Давление пара $NbCl_5$ над расплавом смеси 30 вес. % $MgCl_2$ и 70 вес. % $NbCl_5$, определенное методом струи (носитель — хлор), примерно равно давлению пара $NbCl_5$ при соответствующей т-ре, что указывает на возможность полного отделения $NbCl_5$ и $ZrCl_4$ от $MgCl_2$ возгонкой. Н. Евсеева

3816. **Закономерность сдвига реакций обмена и замещения в отсутствие растворителя. Угай Я. И., Палкин А. П.**, Тр. Воронежск. ун-та, 1956, **40**, 11—16

На 30 примерах авторы показывают, что о направлении р-ции обмена можно судить по разности сумм энергий кристаллич. решетки для солей, стоящих справа и слева от знака равенства в ур-нии р-ции $AX + BY = AY + BX$. И. Васильева

3817. **Политерма взаимной системы из хлоридов и сульфатов натрия и калия. Рустамов П. Г.**, АзәрбССР элмәр Акад. хәбәрләри. Изв. АН АзербССР, 1957, № 4, 33—45 (рез. азерб.)

Визуально-политермическим методом изучена растворимость системы из хлоридов и сульфатов натрия и калия в воде от —23,6 (полное замерзание р-ров) до +30°. Построены изотермы через 5°; на основании литературных и эксперим. данных построена политерма до +100°. Нижняя граница существования глазерита находится при ~ —8°, а безводн. NaCl при ~—3,6°. Приводится цифровой материал и проекции изотерм системы на квадрат основания. Диаграмма равновесия водн. системы может найти практич. применение в комплексном разрешении проблемы загликских алунитов Азерб. ССР и в проблеме конверсии KCl в K_2SO_4 и глазерит. О. Домбровская

3818. **Диаграмма плавкости взаимной системы из хлоридов и йодидов кадмия и калия. Бергман А. Г., Ильясов И. И.**, Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 2, 395—406

Диаграмма плавкости взаимной системы K, Cd‖Cl, J изучена визуально-политермич. методом. Ввиду разложения CdJ_2 исследование системы проводилось лишь в более легкоплавкой части при т-ре ⩽ 550°. Уточнены и пополнены данные о двойных системах. При изучении системы CdJ_2—K_2J_2 установлено существование плавящихся с разложением соединений $CdJ_2 \cdot KJ$ (223°) и $CdJ_2 \cdot 2KJ$ (272°). Система $CdCl_2$ — CdJ_2 характеризуется эвтектикой при 360°, 31 экв.% $CdCl_2$ и гомеоморфным превращением $CdCl_2$ при 460°. В системе $CdCl_2$—K_2Cl_2 обнаружено плавящееся без разложения соединение $CdCl_2 \cdot KCl$ (428°) и плавящееся с разложением $CdCl_2 \cdot 4KCl$ (462°); для обоих соединений найдены полиморфные превращения при 375 и 389° соответственно. На диаграмме взаимной системы установлено наличие 11 полей кристаллизации и 6 нонвариантных точек. Тремя адиагональными триангулирующими сечениями система делится на 4 фазовых треугольника. Р-ция комплексообразования в исследованной системе доминирует над р-цией обмена. Согласно предложенной классификации (Бергман А. Г. Бухалова Г. А., Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1949, **19**, 33) система является поясной адиогональной. Ю. Заверняев

3819. **Номограмма растворимости двуокиси хлора. Дейвис** (Solubility nomograph for chlorine dioxide. Davis D. S.), Paper Ind., 1956, **38**, № 2, 130 (англ.)

Дана номограмма, позволяющая находить растворимость ClO_2 в воде при парц. давлении ClO_2 от 0 до 160 *мм* рт. ст. и т-ре от 0 до 30°. С. Рубинчик

3820. **Физико-химические константы азотнокислых солей. Сообщение 1. Клевке В. А., Конторович Л. М.**, Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1956, вып. 5, 71—85

Измерены уд. вес водн. р-ров NH_4NO_3 (I) (60—180°), $Ca(NO_3)_2$ (II) (50—110°), II с добавкой 5% I (50—130°), вязкость водн. р-ров I (20—180°), II (50—110°), $NaNO_3$ (60—110°) и II с 5% I (50—120°), парц. давления H_2O и HNO_3 над р-рами I-HNO_3-H_2O и I-NH_3-H_2O, т-ры кипения водн. р-ров I различной конц-ии. Приведено описание примененной аппаратуры. С. Бык

3821. **О растворимости хлоридов рубидия и цезия в соляной кислоте. Плющев В. Е., Кузнецова Г. П.**, Тр. Моск. ин-та тонкой хим. технол., 1956, вып. 6, 15—20

Изотермы растворимости (*P*) при 0 и 25° в системах HCl—RbCl—H_2O и HCl—CsCl—H_2O имеют в обоих случаях одну ветвь кристаллизации безводн. RbCl и CsCl. *P* RbCl при всех т-рах больше *P* NaCl и KCl, но в значительном интервале конц-ий HCl ниже *P* LiCl. *P* CsCl в соляной к-те при всех т-рах выше *P* других хлоридов. С повышением т-ры разница в *P* увеличивается. Во всех системах HCl — MCl — H_2O *P* с повышением т-ры и уменьшением конц-ии HCl увеличивается. Твердыми фазами являются безводн. хлориды за исключением LiCl, образующего кристаллогидраты. Возможна очистка р-ров, содержащих CsCl от NaCl и KCl высаливанием из горячих р-ров газообразным HCl. Н. Евсеева

3822. **О двойной системе с четверной точкой и тремя твердыми двойными соединениями и газовой фазой. Д'Анс, Фрейнд, Кауфман** (Über binäre Systeme mit einem Quadrupelpunkt mit drei festen binären Verbindungen und einer Gasphase. D'Ans Jean, Freund Heinz-Eberhard, Kaufmann Erhard), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 4, 546—549 (нем.)

Рассмотрены случаи, когда в двойных системах имеются нонвариантные четверные точки. В системах $ZnSO_4$ — H_2O и $MgSO_4$ — H_2O обнаружены четверные инвариантные точки, в которых находятся в равновесии с газовой фазой три твердые фазы $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — —$6H_2O$—$1H_2O$ и соответственно $MgSO_4 \cdot 7H_2O$—$6H_2O$— —$1H_2O$. Для системы $ZnSO_4$—H_2O эта четверная точка лежит при ~ 23°; т-ра эта является нижней точкой существования гексагидрата сульфата цинка. Нижняя точка существования гексагидрата сульфата магния с достоверностью не определена, но она должна лежать несколько ниже 25°. Н. Домбровская

3823. **Изучение растворимости в системе карбонат лития — сульфат лития — вода при 0°. Плющев В. Е., Тулинова В. Б.**, Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 2, 467—469

Изотермическим методом изучена растворимость в системе Li_2CO_3 — Li_2SO_4 — H_2O при 0°. С увеличением конц-ии Li_2SO_4 в р-ре растворимость Li_2CO_3 уменьшается от 1,5 до 0,050 вес. % в эвтонич. р-ре (26,41% Li_2SO_4). Твердыми фазами в системе являются Li_2CO_3 и $Li_2SO_4 \cdot H_2O$; двойных солей и твердых р-ров не обнаружено. Ю. Заверняев

3824. **Растворимость тройной системы $NaNO_3$—Na_2HPO_4 — H_2O при 25°. Макин А. В., Карнаухов А. С.**, Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 6, 1420—1423

Растворимость в системе $NaNO_3$ — Na_2HPO_4 — H_2O исследована при 25° изотермич. методом. Изотерма растворимости характеризуется кривой, состоящей из двух ветвей кристаллизации ($NaNO_3$ и $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$). Средний состав р-ра в эвтонич. точке (в вес. %): Na_2HPO_4 6,34, $NaNO_3$ 26,05. Исходные соли не образуют твердых р-ров и хим. соединений. С. Бык

3825. **Изучение растворимости в водных системах, образованных азотнокислым лантаном и некоторыми нитратами металлов. I. Изотермы растворимости систем: $La(NO_3)_3$—$Mg(NO_3)_2$—H_2O при 25 и 50°; $La(NO_3)_3$ — NH_4NO_3 — H_2O при 25°. II. Изотермы растворимости систем: $La(NO_3)_3$—$Ni(NO_3)_2$—H_2O; $La(NO_3)_3$—$Zn(NO_3)_2$—H_2O при 25°. Уразов Г. Г., Шевцова З. Н.**, Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 3, 655—658; 659—661

I. Изучена изотермич. методом растворимость при 25 и 50° в системах $La(NO_3)_3$(I) — $Mg(NO_3)_2$(II) —

—H_2O и I—NH_4NO_3(III)—H_2O. Состав твердых фаз установлен хим., термографич. и кристаллооптич. способами. В системе I — II — H_2O выделяется двойная соль состава $2La(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$, ветвь кристаллизации которой занимает большую часть диаграммы. Ветвей кристаллизации чистых компонентов не обнаружено. В системе I — III — H_2O кристаллизуются двойная соль состава $La(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$, III и твердые р-ры. А. Золотаревский

II. Системы изучены изотермич. методом при 25° (±0,1°). Равновесие устанавливалось в течение 20 суток. Состав твердых и равновесных жидких фаз установлен по методу. Шрейнемакерса; состав твердых фаз, кроме того, определялся кристаллооптич. и термографич. методами. Изотерма растворимости системы I — $Ni(NO_3)_2$ — H_2O состоит из трех ветвей, из которых средняя, наибольшая по длине, отвечает соединению $2La(NO_3)_3 \cdot 3Ni(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$. Изотерма растворимости системы I — $Zn(NO_3)_2$—H_2O аналогична. Средняя ветвь кривой растворимости отвечает соединению $2La(NO_3)_3 \cdot 3Zn(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$.

Н. Домбровская

3826. О растворимости в системах пированадат натрия — хлористый натрий — вода и метаванадат натрия — хлористый натрий — вода. **Андреев В. В.**, Ж., прикл. химии, 1957, **30**, № 2, 299—302

Определена растворимость в системах $Na_4V_2O_7$—NaCl — H_2O при 35°, $NaVO_3$ — NaCl — H_2O при 12,5±2,0° и 60°. Твердые фазы в обоих случаях — исходные соли; ни кристаллогидратов, ни двойных солей не образуется. NaCl высаливается из водн. р-ров $Na_4V_2O_7$ и высаливает $NaVO_3$. Это делает возможным применение NaCl при выделении и промывке $NaVO_3$ и при выделении ванадия из руд и шлаков методом хлорирующего (окислительного) отжига. Н. Евсеева

3827. Поверхностное натяжение и образование комплексных соединений в системах MNO_3—$Pb(NO_3)$ — —H_2O(M—K, Tl, Rb, Cs). **Феррони, Габриэлли, Барболани-ди-Монтауто** (Tensione superficiale e formazione di complessi nei sistemi: MNO_3 — $Pb(NO_3)_2$—H_2O (con M-K, Tl, Rb, e Cs). Ferroni Enzo, Gabrielli Gabriella, Barbolani di Montauto Emilia), Ann. chimica, 1956, **46**, № 5-6, 459—464 (итал.)

В указанных системах исследованы (при конц-иях солей в р-рах 1, 0,25 и 0,1 *M* при 20°) поверхностное натяжение, уд. вес, вязкость, электропроводность и изменение ширины пучка света, отраженного от осциллирующей поверхности исследуемого р-ра. Построены кривые зависимости свойств от мольного отношения солей; все кривые имеют минимумы при мол. отношениях $MNO_3 : Pb(NO_3)_2$, равных 4 : 1, 2 : 1 и 1 : 1. Такое совпадение в положении минимумов различных свойств позволяет заключить об образовании комплексных соединений $4MNO_3 \cdot Pb(NO_3)_2$, $2MNO_3 \cdot Pb(NO_3)_2$ и $MNO_3 \cdot Pb(NO_3)_2$. Г. Левина

3828. Зависимость кажущегося молярного объема некоторых солей от концентрации и температуры. **Барон Н. М.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 37, 19—28

Вычислены кажущиеся мол. объемы (Φ_v) LiCl, LiBr, LiJ, NaCl и RbCl в H_2O при различных т-рах и конц-иях соли. Вычисления производились по ф-ле: $\Phi_v = (V - V_0)/m$, где *V* объем р-ра в *см*³, содержащего *m* молей соли и 1000 *г* H_2O; V_0 — объем 1000 *г* H_2O. Построены кривые зависимости Φ_v от $\sqrt{m}$ и т-ры. Полученные результаты рассмотрены с точки зрения характера взаимодействия между ионами соли и диполями воды, изменения координационного числа воды в результате растворения соли и т. д. С. Бык

3829. Кажущиеся молярные объемы NaBr в системе CH_3OH — H_2O. **Барон Н. М.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 37, 10—18

Плотности р-ров CH_3OH — H_2O и CH_3OH — H_2O — NaBr измерены при 25° в интервале конц-ий соли от 0,1—1,0 и конц-ий спирта в р-рителе 0—99,5 вес.%. Вычислены кажущиеся мол. объемы соли (Ф). Построены кривые зависимости Ф от состава р-рителя и конц-ии соли в р-ре. Сделана попытка вычислить кажущиеся мол. объемы спирта и воды в 3-компонентных р-рах. Результаты исследования поставлены в зависимость от изменения состава сольватных оболочек иона. С. Бык

3830. Фазовая диаграмма системы *d*-глюкоза — вода. **Янг** (D-glucose — water phase diagram. Young Frank E.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 5, 616—619 (англ.)

Фазовая диаграмма системы *d*-глюкоза — вода исследована в интервале от —30 до +62°. Измерения растворимости твердых фаз проводились по описанной ранее (Young F. E., Jones F. T., J. Phys. Chem., 1949, **53**, 1334) методике. Получены данные по растворимости для всех твердых фаз: льда, α-*d*-глюкозы, β-*d*-глюкозы и моногидрата α-*d*-глюкозы. Предложены ур-ния растворимости: лед: $(p - 100)t = 11{,}38p - 9{,}07 \cdot 10^{-2}p^2 + 3{,}455 \cdot 10^{-3}p^3 - 2{,}653 \cdot 10^{-5}p^4$ (*t* от 0° до —27°; *p* от 0 до 67%); α-*d*-глюкоза (безводн.): $p = 53{,}80 + 0{,}335t + 3{,}65 \cdot 10^{-4}t^2$ (*t* от —11 до +62°; *p* от 50 до 76%); β-*d*-глюкоза (безводн.): $p = 67{,}00 + 0{,}224t$ (*t* от —17 до +62°; *p* от 63 до 81%): α-*d*-глюкоза (моногидрат): $p = 33{,}78 + 0{,}6215t + 3{,}08 \cdot 10^{-3}t^2 - 2{,}31 \cdot 10^{-5}t^3$ (*t* от —4° до +52°; *p* от 31 до 71%), где *p* — вес. % безводн. глюкозы в р-ре, *t* — т-ра в °С. Найдены т-ра и состав эвтектик. Лед — α-*d*-глюкоза — моногидрат (—4,93°, 30,79% глюкозы), лед—β-*d*-глюкоза (—16,1°, 56,4% глюкозы). Мутаротационное равновесие между α- и β-изомерами в р-рах *d*-глюкозы приближенно не зависит от т-ры, но сдвигается при изменении конц-ии. С. Бык

3831. Вязкость углеводородных газовых смесей при высоких давлениях. **Мещеряков Н. В., Голубев И. Ф.**, Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1954, вып. 3, 27—45

Методом капилляра (РЖХим, 1955, 53138) определены вязкости газовых смесей метан (I)-пропан (II), этан-этилен, этан-пропилен при т-рах до 250° и давл. до 600 *ата* и смесей этан-этилен-пропилен при 50, 100 и 150° и давл. до 450 *ата*. Вязкость смесей увеличивается с повышением давления тем больше, чем ниже т-ра, с повышением т-ры возрастает при низких давлениях и уменьшается при высоких. Эксперим. значения при всех давлениях ниже вычисленных по правилу аддитивности и удовлетворительно согласуются с величинами, вычисленными по ур-нию Голубева и Петрова $\eta_{P_t} = \eta_t + a(P_t/T)^n$, где *a* и *n* — константы для каждого газа, P_t — давление при т-ре *t*, η_{P_t} и η_t — соответственно вязкости при т-ре *t* и давлениях *P* и 1 *атм*. Величина *a* для газовых смесей может быть вычислена по ур-нию $a_m = a_1x_1^2 + {}^2/_3(a_1 + a_2)x_1x_2 + a_2x_2^2$, где a_1 и a_2 — константы для 1-го и 2-го компонентов смеси и x_1 и x_2 — их мол. доли в смеси. Отмечены значительные расхождения (до 20%) литературных данных для смесей I — II, найденных методом катящегося шарика, с данными авторов. В. Коган

3832. Измерения равновесия в системах из анилина, N-метиланилина, N,N-диметиланилина и 1,2-этандиола. **Крютчен, Йост, Зиг** (Gleichgewichtsmessungen im System Anilin — N — Methylanilin, N — N — Dimethylanilin,1,2 — Äthandiol. Crützen J. L., Jost W., Sieg L.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 2, 230—246 (нем.)

Исследована растворимость бинарных жидких систем: N-метилфениламин (I) — 1,2-этандиол (II), N,N-диметилфениламин (III) — II, а также взаимная растворимость в тройных системах фениламин (IV)—I—II, IV—III—II, I—II—I—II. Для I, II, III, IV приведены значения $d_4^{20°}$, $n^{20°}$ (*D*) *t*(кип.) (760·*мм*) и *dt*/*dp*. Излагаются методы очистки препаратов. Построены бинодальные кривые, проведены конноды, установлены составы крит. точек. В изотермич. условиях (95, 120 и 145°) исследовано равновесие жидкость — пар, измерено общее давление в системах I — IV, III — IV, I — II и II — IV для гомог. и гетерог. областей. В системе III — IV впервые найден азеотроп. Для бинарных систем определены мол. теплоемкости и энтальпии смешения. Вычислены термодинамич. функции ΔH, ΔG^E и $T\Delta S^E$ Проведена корректировка эксперим. данных по методу Редлиха и Кистера. С. Бык

3833. О способности к изоморфному замещению цианогруппы галогенами и гидроксильной группой в бензойной кислоте. Клесон (On the isomorphous replaceability of the cyano group by halogens and by the hydroxyl group in benzoic acid. Claeson Göran), Arkiv kemi, 1956, **10**, № 3, 227—231 (англ.)

На 10 фазовых диаграммах бинарных систем, относящихся к IV и V к типу по Розебоому, изучено изоморфное замещение цианогруппы галогенами и гидроксильной группой. *м*- и *п*-цианобензойные к-ты образуют ограниченные твердые р-ры с соответствующими окси-, фтор-, хлор-, бром- и йодбензойной к-тами. *п*-цианбензойная к-та, по видимому, образует с *п*-оксибензойной к-той молекулярное соединение, содержащее ~90% *п*-цианобензойной к-ты. С. Рубинчик

3834. Тройные жидкие системы. III. Лейбниц, Кённекке, Низе (Über ternäre flüssige Systeme. III. Leibnitz E., Könnecke H.-G., Niese S.), J. prakt. Chem., 1957, **4**, № 5-6, 278—285 (нем.)

Плотность ряда бинарных и тройных расслаивающихся жидких смесей, содержащих ароматич. углеводород (бензол) и спирт (метанол, гликоль, дигликоль, тригликоль), измерена в интервале 20—60°. Плотности равновесных 2-компонентных жидких фаз вычислялись по ф-ле $d(\text{теор.}) = (d_1 \cdot d_2)/[d_2 + (d_1 - d_2) \cdot (\text{вес.}\%/100)]$; показано хорошее совпадение вычисленных и эксперим. значений *d*. Для исследованных бинарных и тройных систем соблюдается правило прямолинейной зависимости средней плотности равновесных фаз от т-ры (правило Кальете — Матиасса). Часть II см. РЖХим, 1957, 40633. С. Бык

3835 К. Математические основы теории термодинамики необратимых процессов. Попов (Les bases mathématiques de la théorie des processus thermodynamiques irréversibles. Popoff Kyrille. Paris Mém. sci. phys., 1956, № 63, 85 p.) (франц.)

3836 Д. Измерение парциальных давлений пара золота, серебра и меди в твердых растворах Au — Ag и Au — Cu. Смахтин Л. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1957

3837 Д. Исследование двойных жидких систем в критической области. Линшиц Л. Р. Автореф. дисс. канд. хим. н., Н.-и. физ. хим. ин-т, М., 1957

См. также: Фазовые переходы 3614, 3619, 3693, 3695, 3884, 4067. Термохимия 3926, 3927. Термодинамика: кристаллов 3668, 3691; жидкостей и растворов 3706, 3726, 3925, 4064. Ур-ния состояния 3990. Равновесия 3843, 3935, 3936, 4076, 4078, 4081. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 3612; неорганич. 3658, 3709, 3714, 3940, 3951, 3974, 4070, 4084, 4114; органич. 3928, 4086, 4887. Приборы и методы 4428—4432; Др. вопр. 3498, 6760, 6762, 4888, 4892—4895

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

3838. Теоретическое обоснование несуществования мономолекулярных реакций нуклеофильного замещения. Прево (Démonstration théorique de l'inexistence de réactions de substitution nucléophile monomoléculaire. Prévost Charles), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 12, 1646—1648 (франц.)

На основании кинетич. соображений автор приходит к выводу, что нуклеофильные р-ции, которым приписывается механизм $S_N 1$, в действительности являются бимолекулярными. А. Шилов

3839. Состояние теории кинетики реакций горения. Уббелоде, Портер, Ричардсон, Шулер (Status of the theory of the kinetics of combustion react ions. Ubbelohde A. R., Porter George, Richardson Johns M., Shuler Kurt E.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 799—802 (англ.)

3840. Замороженные свободные радикалы. Херцфельд, Басс (Radicali liberi congelati. Herzfeld Charles M., Bass Arnold M.), Illustr. scient., 1957, **9**, № 92, 14—17 (итал.)

Краткое описание некоторых методов получения и исследования замороженных свободных радикалов. Д. Кнорре

3841. Образование окиси азота при адиабатическом сжатии горючих смесей. Рябинин Ю. Н., Маркевич А. М., Тамм И. И., Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 2, 283—286

Предложен способ повышения выхода NO при адиабатич. сжатии воздуха до давл. 9000 *кг/см*² путем повышения т-ры за счет горения добавляемых к воздуху горючих газов. Методика проведения опытов описана ранее (РЖХим, 1954, 37431). Максим. выход NO (в %) в смесях 5,5% CH_4 = 94,5% воздуха, 5,5% CH_4 = 52,7% O_2 = 41,8% N_2, 18,3% H_2 = 45,4% O_2 = 36,3% N_2 и 15,6% CO = 46,1% O_2 = 38,3% N_2 соответственно равен 1,4, 2,86, 2,37 и 1,7. Авторы отмечают влияние скоростей охлаждения реагирующей смеси на выход NO. З. Майзус

3842. Реакция $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$ в молекулярном пучке. Мартин, Дисковский (Der Vorgang $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$ als Molekularstrahlreaktion. Martin H., Diskowski H.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 9-10, 964—970 (нем.)

Полученные термич. диссоциацией при 2300 и 2490° К атомы H вместе с молекулами H_2 вводились в реактор, находившийся при комнатной т-ре, через который просасывался Cl_2. Доля эффективных соударений для р-ции $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$ при 2300° К равна $6{,}91 \cdot 10^{-2}$, при 2490° К $7{,}68 \cdot 10^{-2}$. Энергия активации 9,4±0.4 *ккал/моль*. В условиях этих опытов р-ция $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$ исключалась вследствие рекомбинации атомов Cl на стенках сосуда. Г. Б. Сергеев

3843. Дисперсия и поглощение звука в жидкостях, в которых осуществляется произвольное химическое равновесие и применение акустических измерений в химической кинетике. Табути (Dispersion and absorption of sound in liquids in general chemical equilibrium and its application to chemical kinetics. Tabuchi Daisaku), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 5, 993—1001 (англ.)

Получены выражения для скорости v и коэф. поглощения звука α в жидкости при наличии в ней произвольного хим. равновесия: $aA + bB + ... \rightleftarrows qQ + rR + ...$ Выражения для v и α включают плотность, статич. изотермич. сжимаемость, коэф. термич. расширения, парциально мол. объем, константу равновесия, тепловые эффекты и константы скоростей соответствующих р-ций. Указан способ определения на основании результатов измерения v и α, тепловых эффектов и констант скоростей р-ций, обусловливающих хим. равновесие, а также изменения объема в результате р-ции. Специально рассмотрено приложение полученных результатов к равновесиям в р-рах электролитов. Указано на необходимость учета неаддитивности поглощения, обусловленного изменением энергии и объема при распространении звуковой волны, при использовании акустич. измерений в хим. кинетике. Акустич. измерения позволяют определять скорости очень быстро протекающих р-ций в равновесных системах. Б. Кудрявцев

3844. **О кинетике ракций поворотной изомеризации. Поздышев В. А., Пентин Ю. А., Татевский В. М.,** Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 3, 583—585

На основании исследования кинетики р-ции для поворотной изомеризации C_3H_7Cl в твердом состоянии, наблюдаемой спектроскопически по уменьшению интенсивности полосы 1310 *см*$^{-1}$ внешнего деформационного колебания группы CH_2, найдена энергия активации р-ции «повернутая форма» ← «*транс*»-форма, E(акт.) = 4800 *кал/моль*. При известной величине разности высот потенциальных ям, которая определяется по температурной зависимости относительной интенсивности полос ИК-спектра, это дает возможность определить два из трех параметров, входящих в функцию потенциальной энергии заторможенного вращения системы типа $CXY_2 - CXY_2$. Е. Никитин

3845. **Реакция нитратов с жидким сернистым ангидридом. Айвин** (Reaction of nitrates with liquid sulphur dioxide. Ivin K. J.), Nature, 1957, **180**, № 4576, 90 (англ.)

Автор полагает, что при катализе неорганич. нитратами образования полисульфонов при взаимодействии олефинов с SO_2 в жидкой фазе активными в-вами являются NO_2 или ион-радикал $\cdot SO_3^-$, образующиеся по р-ции между нитратами и SO_2; эта р-ция является стадией, лимитирующей скорость инициирования образования полисульфонов. А. Ревзин

3846. **Этерификация посредством иона нитрония (NO_2^+) в водных растворах хлорной кислоты. Боннер, Фрайзел** (Esterification by the nitronium ion in aqueous perchloric acid. Bonner T. G., Frizel D. E.), Nature, 1957, **179**, № 4568, 1022—1023 (англ.)

Нитрование изоамилового спирта HNO_3 в 55—62%-ных водн. р-рах $HClO_4$ протекает при участии иона нитрония (NO_2^+). Р-ция исследована спектрофотометрически при 25°. Скорость ее подчиняется ур-нию: $d[C_5H_9NO_3]/dt = k[C_5H_9OH][HNO_3] - k^1[C_5H_9NO_3]$. Механизм р-ции через NO_2^+ доказывается путем сравнения полученных данных с литературными данными по этерификации азотистой к-той в той же среде. В. Маркович

3847. **К экспериментальному определению скорости реакции. Хёлинг** (Zur experimentellen Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeid. Höhling Helmut), Praxis Phys. Chem. Photogr., 1957, **6**, № 3, Chemie, 19—20 (**нем.**)

Окисление Na_2SO_3 под действием KJO_3 изучалось в условиях, аналогичных исследованию, проведенному ранее (Günther E., Praxis Phys., Chem., Photogr., 1956, № 11, 391). Автоокисление Na_2SO_3 было заторможено добавками р-ра салициловой к-ты в C_2H_5OH. Скорость р-ции следует ур-нию 2-го порядка. Л. Вартанян

3848. **Окисление солей кобальта в аммиачном растворе. Хахам И. Б., Рейбель И. М.,** Тр. Кишиневск. с.-х. ин-та, 1956, **11**, 145—157

Описана статич. установка для изучения способных к присоединению мол. O_2 2-ядерных комплексных соединений Co с NH_3 и с другими аддендами (этилендиамином, гликолем). Для определения непрореагировавшего Co^{2+} используются потенциометрич. и полярографич. методы. З. Майзус

3849. **Активация каталитической функции индигокармина в реакции окисления сероводорода. Николаев Л. А.,** Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 4, 923—924

На примере р-ции окисления H_2S описывается модель дегидразы, в которой активная группа имитируется красителем (индигокармин), способным превращаться в лейкоформу, а роль носителя выполняет целлюлоза. Дегидразная функция индигокармина значительно активируется посредством адсорбции его на целлюлозе. Крахмал также является хорошим активатором. Делается заключение, что активирующее действие определяется углеводной природой носителя. В. Пикаева

3850. **Изучение кинетики реакций производных тиомочевины. I. Метилтиомочевина. Шоу, Уокер** (Kinetic studies of thiourea derivatives. I. Methylthiourea. Shaw William H. R., Walker David G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 11, 2681—2684 (англ.)

Изучена кинетика распада метилтиомочевины в водн. р-ре при pH 1—12 и 100—140°. Показано, что при pH < 7 протекают 2 параллельные р-ции 1-го порядка с образованием NCS^-, NH_3 и CH_3NH_2, причем CH_3NH_2 образуется в обеих р-циях. Энергия активации этих р-ций 37,9 и 34,5 *ккал/моль*, предэкспоненты $9{,}87 \cdot 10^{14}$ и $3{,}37 \cdot 10^{13}$ сек$^{-1}$ соответственно. При pH > 7 обнаружены некоторые побочные р-ции. Полученные данные подтверждают механизм, предложенный ранее для изомеризации мочевины (РЖХим, 1956, 77598) и тиомочевины (РЖХим, 1957, 57394) и состоящий во внутримолекулярном переносе H и диссоциации активированного комплекса. А. Ревзин

3851. **Устойчивость и кинетика реакций комплексообразования. VII. К вопросу о скорости образования комплексов тетрафенилпорфина. Фаллаб, Эрленмейер** (Stabilität und Kinetik bei-Komplexbildungsreaktionen. VII. Zur Bildungs — geschwindigkeit von Tetraphenylporphinkomplexen. Fallab S., Erlenmeyer H.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 7, 2130—2132 (нем.; рез. англ.)

Кинетика р-ций образования комплексов тетрафенилпорфина с $Cu(ClO_4)_2$ и $Zn(ClO_4)_2$ изучалась спектрофотометрически в смеси H_2O, CH_3OH и диоксана в присутствии $NaClO_4$ и перхлората α-пиколина в качестве буфера. Бимолекулярные константы скорости при 20° (*л/моль час*) для Cu и Zn равны соответственно $2{,}5 \cdot 10^3$ и 10^2. Часть VI см. РЖХим, 1957, 76821. Д. Кнорре

3852. **Влияние летучих веществ на химическую активность ультразвуковой кавитации. Эльфольк, Виртанен** (The effect of volatile substances on the chemical activity of ultrasonic cavitation. Ellfolk Nils, Virtanen Artturi I.), Acta chem. scand. 1957, **11**, № 2, 230—234 (англ.)

Исследовано влияние различных добавок на хемолюминесценцию водн. р-ров люминоля (5-амино-2,3-дигидро-1,4-фталазиндион) под действием ультразвука. Добавки этилового, пропилового, *н*-бутилового и изоамилового спиртов не оказывают влияния на хемилюминесценцию р-ров люминоля, ингибируя другие окислительные р-ции, протекающие при озвучи-

вании, и звуколюминесценцию чистой дистил. воды. Предполагается, что влияние добавок обусловлено изменением поверхностного натяжения внутри кавитационных пузырьков. Б. Кудрявцев

3853. **Применение функции кислотности к механизму кислотного катализа. Лонг** (Application of acidity functions to the mechanisms of acid-catalyzed reactions. Long F. A.), Proc. Chem. Soc., 1957, Aug., 220—225 (англ.)

Обзор. Библ. 22 назв. Э. Блюмберг

3854. **Кинетика кислотно-катализированного сольволиза этилаля в смесях вода — этанол. Саломаа** (The kinetics of the acid — catalysed solvolysis of ethylal in water — ethanol mixtures. Salomaa Pentti), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 3, 461—467 (англ.)

Исследована кинетика обратимой р-ции гидролиза этилаля в присутствии 0,1 н. HCl в смесях вода — этанол (0—78,1 мол.%) при 25°. Автор принимает, что гидролиз идет через образование в стадии, лимитирующей скорость р-ции, неустойчивого катиона этоксиметила, который одновременно реагирует по р-ции 1-го порядка с молекулами H_2O и C_2H_5OH. Если принять величину отношения скоростей этих р-ций, определенную из кинетики гидролиза этоксиметилхлорида (РЖХим, 1957, 65699, 71154), то зависимость $\lg k_1$, где k_1 — общая константа скорости р-ции гидролиза 1-го порядка, от кислотной функции р-ра $-H_0$ линейна с наклоном, близким к 1, что подтверждает мономолекулярный механизм р-ции. Отклонение от 1 объясняется влиянием диэлектрич. постоянной р-ра D и описывается ур-нием $\lg k_1 = \text{const} - H_0 + b/D$. Для изученной р-ции постоянная $b = 14,8$. А. Ревзин

3855. **О механизме катализа стеаратом кобальта в начальный период окисления циклогексана. Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М.,** Ж. физ. химии, 1956, 30, № 11, 2499—2509

В начале р-ции окисления циклогексана (I), катализированной стеаратом Co, при 90—110° в автоклавной установке (Березин И. В., Диссертация, МГУ, 1953), происходит быстрый переход Co^{2+} в Co^{3+} с одновременным образованием незначительных кол-в спирта и кетона. Затем наступает период заторможенной р-ции, после которого процесс образования Co^{3+} и продуктов окисления возобновляется с большой скоростью. Добавки к исходному I циклогексанона (0,6 *ммоль/л*) приводят к увеличению выхода продуктов начальной стадии; добавки циклогексанола (3,35 *ммоль/л*) увеличивают продолжительность заторможенной р-ции. При добавлении к I St_2Co, содержащего кристаллизационную воду, переход Co^{2+} в Co^{3+} и инициирование процесса окисления не происходит. Авторы считают, что в начальный период окисления протекает быстро затормаживающаяся макроскопическая инициирующая стадия, в течение которой Co^{2+} переходит в Co^{3+}, катализирующий дальнейшее протекание процесса. Опыты с разной конц-ией St_2Co и с добавками Co^{2+} в развившуюся р-цию свидетельствуют о том, что Co^{2+} тормозит р-цию. Начальное инициирование не связано, по мнению авторов, с р-цией между St_2Co и перекисью, а происходит при участии комплекса St_2CoO_2 с **I**. З. Майзус

3856. **Кинетика разложения щавелевой кислоты в неводных растворителях. Кларк** (The kinetics of the decomposition of oxalic acid in non-aqueous solvents. Clark Louis Watts), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 5, 699—701 (англ.)

Кинетика разложения щавелевой к-ты изучена в разных неводн. р-рителях при 156—178° по выделению CO_2. Р-ция следует 1-му порядку. Найдены следующие величины энергии активации (*кал/моль*) и предэкспонента (сек$^{-1}$): в диметилсульфоксиде 40650; $3,0 \cdot 10^{17}$; триэтилфосфате 29 950; $1,74 \cdot 10^{12}$; хинолине 40130; $1,0 \cdot 10^{17}$; анилине 41450; $1,45 \cdot 10^{18}$; N-метиланилине 38 850; $5,76 \cdot 10^{14}$; N,N-диметиланилине 33 100; $3,39 \cdot 10^{13}$. Автор полагает, что механизм распада щавелевой и малоновой к-т (РЖХим, 1957, 50770; 57084) одинаков и состоит в том, что свободная пара электронов основного атома р-рителя связывается с недиссоциированной к-той с образованием активированного комплекса, облегчающего разрыв связи. А. Ревзин

3857. **Кинетика деметилирования некоторых йодидов фторфенилтриметиламмония метоксидом натрия в абсолютном метаноле. Беван, Бай** (Kinetics of the demethylation of some fluorophenyltrimethylammonium iodides by sodium methoxide in absolute methanol. Bevan C. W. L., Bye G. C.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3194—3197 (англ.)

Изучена кинетика деметилирования йодидов R-фенилтриметиламмония, где R—*o*-F, *м*-F, *n*-F, H и *n*-CH_3, с помощью $NaOCH_3$ в абс. CH_3OH. Р-ция следует 2-му порядку; скорость р-ции уменьшается с увеличением ионной силы р-ра. Энергия активации увеличивается в приведенном ряду R от 30,51 до 33,33 *ккал/моль*, величина предэкспонента $A \cdot 10^{-16}$ для R—*o*-F 3,6, H 6,7 *м*-F 6,8, *n*-F 9,5, *n*-CH_3 9,8 *л/моль сек*. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения поляризующего влияния F на ароматич. кольцо. А. Ревзин

3858. **Кинетика и химизм поликонденсации эфиров α-аминокислот. 3. Влияние двуокиси углерода на состав продуктов поликонденсации этилового эфира глицина. Козаренко Т. Д., Порошин К. Т., Хургин Ю. И.,** Изв. АН СССР, Отд. Хим. н., 1957, № 5, 563—568

Исследован состав продуктов поликонденсации этилового эфира глицина при различных значениях отношения начальных молярных конц-ий CO_2 и мономера. Анализ продуктов р-ции производился после удаления мономера. Продукт р-ции обрабатывался диэтиловым эфиром и представлял собой густую массу, содержащую смесь этиловых эфиров пептидов. Полученные кинетич. кривые позволяют установить 2 фазы в процессе поликонденсации, отличающиеся по скорости, причем 1-я, замедленная фаза, зависит от начальной конц-ии CO_2, 2-я — подчиняется одинаковым кинетич. закономерностям независимо от содержания CO_2. Качеств. исследование продуктов поликонденсации проведено методом распределительной хроматографии на бумаге с применением систем бутанол — уксусная кислота — вода, пиридин — бутанол — вода и фенол — вода; в подвижную фазу добавлялось до 0,1% трилона Б для устранения влияния солей тяжелых металлов, содержащихся в бумаге. Показано, что на первых стадиях процесса эфир глицилглицина быстро расходуется как на превращение его в дикетопиперазин, так и на образование эфира диглицилглицина. Основной р-цией является присоединение мономера к эфирам пептидов, а не взаимодействие эфиров и пептидов между собой. Определено содержание дикетопиперазина методом дифференцированного титрования на разных стадиях р-ции, а также в сумме различных пептидов. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 60782. Н. Мотовилова

3859. **Тепловое уравнение для тушения пламени. Поттер, Берлад** (A thermal equation for flame quenching. Potter A. E., Jr, Berlad A. L.), Rept. Nat. Advis. Comm. Aeronaut., 1956, № 1264, 6 pp. (англ.)

На основании постулата о возможности распространения пламени лишь при сохранении в зоне р-ции определенной доли теплоты горения FH_T выводится ф-ла для тушащего размера: $d^2 = (FG_1NK_rX_j)/(C_{p,r}w)$, в которой N — число Авогадро, X_j — мол. конц-ия топ-

лива в смеси, $C_{p,\,r}$ — теплоемкость, k_r —средняя теплопроводность, w — скорость р-ции в реакционной зоне (*моль / см³ сек*), G_i — безразмерный множитель, характеризующий геометрию канала. Расчет α может быть распространен как на богатые, так и на бедные смеси, если принять, что происходит р-ция молекул топлива с активными частицами, и только на бедные, если исходить из р-ции топлива с O_2. Вычисленная зависимость α от давления лучше совпадает с наблюдаемой на опыте; для 1-го случая $\alpha \approx p^{-1}$. Авторы отмечают преимущество тепловой ф-лы для α по сравнению с диффузионной при выборе подходящего типа р-ции для различных расчетных целей. А. Соколик

3860. Самовоспламенение газообразной азотистоводородной кислоты. Грей, Уоддингтон (Spontaneous ignition of gaseous hydrogen azide. Gray Peter, Waddington T. C.), Nature, 1957, **179**, № 4559, 576—577 (англ.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1956, 61057), исследовалось самовоспламенение HN_3 при впуске в нагретый сосуд при 650° и давл. < 4 *см* рт. ст. Период индукции самовоспламенения равен $^1/_5$ сек, конечное повышение давления $\sim 100\%$, что соответствует ур-нию $HN_3 \to {}^1/_2H_2 + {}^3/_2N_2$, $\Delta H = -71$ *ккал/моль*. При давл. $< 0{,}5$ *см* рт. ст. наблюдалось медленное разложение HN_3 с периодом индукции с беловатым свечением и повышением давления на 2—5%. Энергия активации E, вычисленная по тепловой теории из температурной зависимости пределов воспламенения (в предположении 1-го порядка брутто-реакции), равна 21 *ккал/моль*. Для медленной р-ции разложения HN_3 $E = 70$ *ккал/моль*. На основании этого авторы предлагают наличие при воспламенении разветвленных радикальных цепей. А. Соколик

3861. Влияние размера зонда на измеренную концентрацию ионов в пламенах. Кинг, Калкот (Effect of probe size on ion concentration measurements in flames. King I. R., Calcote H. F.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2203—2204 (англ.)

В качестве источника наблюдавшегося ранее (РЖХим, 1958, 463) расхождения между измеренной зондом Ленгмюра [N_+ (изм.)] и теоретич. конц-ией ионов N_+ в пламенах, содержащих щел. металлы, рассматривается влияние на N_+ (изм.) радиуса зонда (r). Для учета этого влияния предлагается ф-ла N_+ (испр.) $= (r\,/\,l)\,N_+$ (изм.), где l — длина свободного пробега (Bohm и др. The characteristics of electrical dicharges in magnetic fields. New York, 1949). Показано, что при изменении r от 0,063 до 0,014 *см* N_+ (изм.) изменяется с 4,68 до $23{,}0\cdot10^6$, а N_+ (испр.) с 3,76 до $4{,}02\cdot10^9$. Вычисленное из этой же ф-лы l для различных солей также оказывается близким к ее действительному значению А. Соколик

3862. Экспериментальное определение вращательных температур и концентраций OH в пламенах с помощью спектров излучения. Пеннер, Бьёнеруд (Experimental determination of rotational temperatures and concentration of OH in flames from emission spectra. Penner S. S., Björnerud E. K.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 1, 143—152 (англ.)

См. РЖФиз, 1957, 18426.

3863. Стабилизация пламени в пограничном слое. Хоттел, Дун Дау-и, Мартин (Flame stabilization in a boundary layer. Hottel Hoyt C., Toong Tau-Yi, Martin John J.), Jot Propuls, 1957, **27**, № 1, 28—30, 48 (англ.)

Для устранения неопределенности при изучении механизма стабилизации пламени (П) в бунзеновской горелке, связанной с разбавлением смеси окружающей атмосферой и искажением поля скоростей у основания П, была применена стабилизация П в бедных пропано-воздушных смесях в пограничном слое тонкого стержня, расположенного по оси трубы. Стабильное положение П относительно переднего конца стержня, при отсутствии вибраций и на расстоянии $\geqslant 50$ *мм* от выхода, не зависит от расположения стержня внутри трубы. Расстояние П от переднего конца стержня уменьшается с уменьшением скорости потока, с увеличением кол-ва охлаждающей жидкости и конц-ии C_3H_8. Крит. значение градиента скорости, вычисленное из профиля скоростей в пограничном слое (по Блазиусу), линейно растет с т-рой охлаждающей жидкости, с увеличением конц-ии C_3H_8 и не зависит от скорости основного потока (с точностью $\pm10\%$). А. Соколик

3864. Явления самовоспламенения в двигателях внутреннего сгорания и машинах быстрого сжатия. Ливенгуд, У (Correlation of autoignition phenomena in internal combustion engines and rapid compression machines. Livengood J. C., Wu P. C.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 347—356 (англ.)

Обзор. Библ. 24 назв. А. Борисов

3865. Кинетические зависимости при воспламенении нагретой поверхностью в условиях двигателя. Воинов А. Н., Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 1, 135—138

Исходя из общего соотношения Зельдовича для условий воспламенения газа от нагретой поверхности, выведена ф-ла применительно к такому воспламенению в двигателе: T (п.) (T (п.)—T (сж.)$^{-1}$)[$\nu\cdot p^n$ (сж.) exp ($F\,/\,RT$ (п.)/$\lambda E]^{1/2}$ = const, где T (п.) и T (сж.) — т-ры поверхности и конца сжатия, p (сж.) — давление сжатия, ν — кинематич. вязкость, λ — теплопроводность. Для ряда горючих — бензола, изооктана и др. — $E \approx 60 - 77$ *ккал/моль*. Наблюдаемое резкое уменьшение E по мере повышения T (сж.) и развития предпламенных р-ций рассматривается как фиктивное и обязанное повышению фактической T (сж.) за счет тепловыделения в предпламенных р-циях. Из опытов при T (сж.) = const и переменном p (сж.) вычислены значения эффективного порядка р-ции n для бензола, изооктана и диизобутилена равные 0,1; 0,6 и 0,8 соответственно. А. Соколик

3866. Образование углерода из C_2H_2 и CO в разрядных трубках. Гейдон, Фэрбэрн (Carbon formation from C_2H_2 and CO in discharge tubes. Gaydon A. G., Fairbairn A. R.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 324—328 (англ.)

Автор считает, что образование сажи в пламенах углеводородов с предварительным смешением идет в 2 стадии: образование C_2H_2 и его полимеризация и дегидрогенизация. Вторая стадия в пламенах внешне протекает почти так же, как в синеватой области послесвечения в разрядных трубках. Спектр послесвечения в CO содержит полосы C_2 и свободного углерода. При небольших добавках C_2H_2 на стенках медленно образуется твердый осадок (состав $C_{15}H_5O$), при больших добавках наблюдается рыхлый быстрообразующийся осадок (состав $C_{20}H_4O$). В обоих осадках присутствует графит, оба нерастворимы в органич. р-рителях. Авторы предлагают схему образования осадка: $C_2 + C_2H_2 = C_4 + H_2$, $C_4 + C_2H_2 = C_6 + H_2$ и т. д. Выделяющаяся энергия оставляет зерна углерода горячими, способными термически разлагать C_2H_2. Состав осадка, полученный по этой схеме, очень мало отличается от обычной сажи. А. Борисов

3867. Образование углерода и родственных веществ в диффузионных пламенах. Артур, Нейпир (Formation of carbon and related materials in diffusion flames. Arthur J. R., Napier D. H.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 303—316 (англ.)

Исследовались форма состава и пламени, физ. и хим. свойства продуктов горения и твердого осадка, а также УФ- и ИК-спектры поглощения диффузионных пламен смесей C_2H_6-воздух, C_2H_6-O_2; N_2-C_2H_6-O_2; CH_4-O_2-N_2 и C_6H_6-O_2-N_2. Обращение пламени, уменьшение давления и разбавление смеси уменьшает интенсивность излучения пламени и изменяет состав продуктов р-ций (газообразных и осадка). В промежуточных соединениях, из которых образуется сажа, содержится O. Ингибиторы полимеризации не оказывают влияния на состав свойства твердого осадка. Авторы считают, что образование сажи нельзя объяснить только дегидрогенизацией и полимеризацией промежуточных продуктов. А. Борисов

3868. **Высота диффузионных пламен и относительная влажность скоростей смешения и реакции.** **Пауэлл** (The height of diffusion flames and the relative importance of mixing and reaction rates. Powell H. N.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 290—302 (англ.)

Влияние диффузионного смешения и хим. кинетики на скорость горения в турбулентных пламенах разбирается на модели плоской горелки типа «сэндвич», в которой получаются любые периодич. пульсации конц-ии топлива и окислителя. В предположении, что р-ция бимолекулярна, что диффузия реагирующих в-в происходит только в горизонтальном направлении и что конц-ия реагирующих в-в на каждой высоте состоит из постоянной и синусоидально меняющейся составляющей, численно решены кинетич. ур-ния, получено выражение для степени выгорания в зависимости от расстояния над горелкой. Из решения следует, что высота с данной степенью выгорания зависит от диффузионного смешения и скорости р-ции аддитивно, что степень выгорания с давлением сначала падает до минимума ($\sim 1/P$), затем растет ($\sim P$); в турбулентном потоке из-за зависимости числа Рейнольдса от давления эта зависимость не выполняется. Получено выражение для толщины нормально распространяющегося пламени в ламинарном потоке. А. Борисов

3869. **Техника эксперимента с ударной трубой.** **Харшбарджер** (Shock tube technique. Harshbarger Frederick C.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 5, 592—599. Diskuss., 599—600 (англ.)

Обзор. Библ. 29 назв. А. Соколик

3870. **Теория распространения пламени в пороховых «грядках».** **Уоктелл** (A theory of the spread of flame in a propellant bed. Wachtell George Peter), Proc. Gas Dynam. Sympos. Aerothermochem., 1955. Evanston, Ill., 1956, 49—53 (англ.)

Получены приближенные выражения для волн давления для узких длинных слоев пороха, поджигаемых посередине. При расчете предполагается, что скорость горения пропорциональна давлению, что продукты горения являются идеальными газами и что массовая скорость газа пропорциональна градиенту давления. Для трубок пороха, длина которых превышает некоторую критич. величину, амплитуда волн давления растет со временем. А. Борисов

3871. **Скорости горения, определенные методом бунзеновской горелки. I. Углеводородо-кислородные смеси при атмосферном давлении. II. Углеводородо-воздушные смеси при давлениях ниже атмосферного.** **Зингер, Грумер, Кук** (Burning velocities by the Bunsenburner method I. Hydrocarbon-oxygen mixtures at one atmosphere. II. Hydrocarbon-air mixtures at subatmospheric pressures. Singer J. M., Grumer Joseph, Cook E. B.), Proc. Gas Dynam. Sympos. Aerothermochem., 1955. Evanston, ill., 1956, 139—150 (англ.)

Скорости горения (СГ) в цилиндрич., прямоугольной и сопловой горелках измерялись по площади конуса пламени на шлирен- и прямой фотографиях. СГ кислородных смесей CH_4, C_2H_6 и C_3H_8 при 1 *атм* существенно отличны от СГ в сферич. бомбе. Для воздушных смесей в цилиндрич. горелке при малом объеме камеры СГ изменяется пропорционально p^{-3}, в прямоугольной и сопловой горелках СГ не зависит от p в пределах 1—$^1/_5$ *ат*. Это различие в эффекте давления и самих значений СГ объясняется возрастающим (с понижением давления) расхождением линий тока у основания цилиндрич. горелки, что приводит к возрастанию пространства, отделяющего пламя от края горелки, к уменьшению фактич. объемного расхода газа через поверхность горения и, наконец, к возрастающему разбавлению горючей смеси окружающей атмосферой. СГ, измеренные по фактич. углу наклона к поверхности пламени линий тока, оказываются практически независящими от давления. А. Соколик

3872. **Исследование зависимости скорости горения от давления методом сферической бомбы.** **Мантон, Милликен** (Study of pressure dependence of burning velocity by the spherical vessel method. Manton John, Milliken B. B.), Proc. Gas Dynam. Sympos. Aerothermochem., 1955. Evanston, Ill., 1956, 151—157 (англ.)

Скорости горения (СГ) воздушных смесей CH_4 и C_3H_8 в сферич. бомбе, измеренные по изменению радиуса пламенной сферы и по изменению давления, возрастают с уменьшением давления. С уменьшением давления в смесях C_2H_2-воздух СГ падают при значениях СГ < 50 *см/сек*, не зависят от давления при СГ ≈ 50—100 *см/сек* и понижаются в смесях H_2-воздух. Авторы предполагают, что эти измерения зависимости СГ от давления отражают возрастание роли диффузионного переноса в медленно горящих смесях, скорость которого обратно пропорциональна давлению. Отмечается связь этой зависимости с пределами детонации — горючие смеси становятся детонационноспособными только при положительной зависимости СГ от давления. А. Соколик

3873. **Математическая теория турбулентного пламени.** **Ричардсон** (Mathematical theory of turbulent flames. Richardson John M.). Proc. Gas Dynam. Sympos. Aerothermochem., 1955, Evanston, Ill., 1956, 169—177 (англ.)

Турбулентное пламя рассматривается как искривленная непрерывная поверхность, элементы которой распространяются относительно свежего газа с постоянной ламинарной скоростью горения S, а искривления изменяются во времени и пространстве по закону Гаусса. Для отношения турбулентной скорости горения к ламинарной S^*/S получены выражения для двух предельных случаев очень сильной турбулентности: $S^*/S = 1 + 2^{-1/3} (u'T/L)^{2/3} (u'/S)^{4/3}$ и слабой турбулентности: $S^*/S = 1 + 2^{-1/3}(u'/S)$, где u', T, L — соответственно средне-квадратичная пульсационная скорость, характеристич. время и масштаб. Выводы сопоставляются с выражениями для S^*/S, полученными ранее (Шелкин К. И., Ж. техн. физики, 1943, 13, 520). А. Соколик

3874. **Аэротермохимические аспекты стабилизации.** **Бьеркли** (Aerothermochemical aspects of flameholder performance. Bjerklie John W.), Proc. Gas Dynam. Sympos. Aerothermochem., 1955. Evanston, Ill., 1956, 221—232 (англ.)

При теоретич. рассмотрении механизма стабилизации гомог. смесей за плохообтекаемыми телами принимается, что условием стабильного горения является наличие достаточного времени для достижения некоторой опре-

деленной т-ры при смешении продуктов сгорания со свежей смесью и частичном саморазогреве последней от р-ции. Выводится ур-ние для теоретич. повышения т-ры, необходимого для стабильного горения: $\Delta T_{th} \geqslant (R_0 / R_x)(T_0 / P_0V_0)[((P_xV_x / T_x)\Delta T_R) / (t_a / t_R)]_x$, где R — газовая постоянная, T — т-ра, V — объем (индексы 0 и x относятся соответственно к начальным условиям и к точке воспламенения), ΔT_R — требуемое повышение т-ры, t_a и t_R — характерные времена. Делается попытка объединения известного эмпирич. и теоретич. материала по процессам стабилизации графич. схемой, содержащей колич. соотношения для факторов стабилизации: свойств топлив, отношения топливо / воздух, содержания продуктов р-ции, формы и размеров стабилизатора, различных физ. и гидродинамич. свойств потока. В. Басевич

3875. Условия образования стоячей детонационной волны. Рутковский, Николис (Considerations for the attainment of a standing detonation wave. Rutkowski J., Nicholis J. A.), Proc. Gas Dynam. Sympos. Aerothermochem., 1955, Evanston, Ill., 1956, 243—253 (англ.)

Условие образования неподвижного фронта детонационной волны в потоке горючей смеси определяется точкой пересечения кривых изменения статич. т-ры в функции от числа Маха (М) для данной детонационной волны и для газового потока при выбранной т-ре торможения. Миним. М, при котором возможна стабилизация плоской волны, тем меньше, чем выше т-ра торможения потока. При стабилизации с помощью стабилизаторов — конусов, пластин,— т. е. в условиях косой детонационной волны, требуемое М, а вместе с ним и динамич. давление в потоке повышаются. Цикл последовательных операций состоит из раздельного подогрева топлива и окислителя при высоком давлении, расширения компонентов, смешения сверхзвуковых потоков и окончательного расширения до требуемого М. Приводится вывод характеристик ударной и детонационной волн в полярных координатах. А. Соколик

3876. Возрастание полной энтропии в химических необратимых процессах. Ли Шао-линь, Ли (Total entropy production in chemically irreversible processes. Lee Shao-lin, Lee John F.), Proc. Gas Dynam. Sympos. Aerothermochem., 1955, Evanston, Ill., 1956, 265—272 (англ.)

На основе законов классич. термодинамики и термодинамики необратимых процессов Онзагера получено общее выражение полной энтропии для хим. необратимого процесса. Рассмотрены некоторые частные случаи: процессы при постоянном давлении, постоянной т-ре, равновесном и неравновесном исходном и конечном состояниях реагирующей смеси. В. Басевич

3877. Обзор термодинамических свойств газообразных продуктов сгорания смесей C_nH_{2n} с воздухом. Пауэлл, Зуциу (Survey of the thermodynamic properities of C_nH_{2n}—air comubstion gases. Powell H. N., Suciu S. N.), Proc. Gas Dynam. Sympos. Aerothermochem., 1955. Evanston, Ill., 1956, 273—281 (англ.)

Излагаются результаты расчетов термодинамич. свойств продуктов сгорания (CO, CO_2, H_2, H_2O, O_2, N_2, H, O, N, NO, OH) воздушных смесей углеводородов с общей ф-лой C_nH_{2n}, при т-рах $> 2800°$ K и давл. > 10 *ат*, применительно к условиям сгорания реактивного топлива. Приводятся графики зависимости изотерм энтальпии, теплоемкости, мол. веса, изоэнтропич. показателя (а также изменение коэф., характеризующих отклонение от свойств идеального газа) от соотношения топлива/воздух при 1 *ат* и от давления для стехиометрич. смеси. А. Соколик

3878. Характеристика твердых веществ с помощью радиоактивных индикаторов. Фейткнехт, Бузер (Kennzeichnung fester Stoffe mit radioaktiven Indikatoren. Feitknecht W., Buser W.), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 8, 789—796 (нем.)

Метод радиоактивных индикаторов применен в сочетании с рентгенографич. и электронномикроскопич. методами и с измерениями поверхности по БЭТ для характеристики твердых в-в как с упорядоченной решеткой, так и с решеткой, содержащей нарушения структуры. Установлено, что у MnO, β-MnO_2, CoO и ZnO, обладающих упорядоченными решетками, лишь часть металлич. ионов поверхности участвует в изотопном обмене с металлич. ионами р-ра, причем доля обменивающихся поверхностных ионов, возрастая в ряду CiO, β-MnO_2, MnO, ZnO, не зависит от способа приготовления окисла. У различных препаратов γ-MnO_2 (I), кристаллич. решетки которых отличаются значительными нарушениями структуры, доля обменивающихся ионов растет с увеличением степени неупорядоченности. Для образцов I с наиболее значительными нарушениями структуры в обмене участвуют не только ионы поверхности, но и ионы прилегающих к поверхности слоев. У основных Co-солей и Mn(2+)- и Zn-манганитов, обладающих несовершенными двухслойными решетками (между каждыми двумя основными слоями с упорядоченной структурой расположен слой с неупорядоченной структурой), происходит быстрый и полный изотопный обмен металлич. ионов в слоях с неупорядоченной структурой. Обмен ионов упорядоченных слоев если и происходит, то со значительно меньшими скоростями. Результаты измерения скорости изотопного обмена металлич. ионов подтверждают и уточняют рентгенографич. данные об ионном составе неупорядоченных слоев решетки Mn(2+)- и Zn-манганитов и основных хлоридов и нитратов Co. М. Сахаров

3879. О реакциях веществ в твердом состоянии. Финч, Синха (On reaction in the solid state. Finch G. I., Sinha K. P.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A239**, № 1217, 145—153 (англ.)

Используя представление о фононах кристаллич. решетки (Seitz F., Imperfections in nearly perfect crystals. New York, Wiley, 1952), авторы дают уточненное выражение для миним. т-ры начала спекания твердого тела. Рассмотрена зависимость скорости (v) взаимодействия двух твердых тел от их физ. и кристаллографич. свойств. С помощью теории абс. скоростей р-ций выведено аналитич. выражение для v и установлено, что основным фактором, определяющим изменение кристаллографич. фазы, образование промежуточных структур и кинетику р-ции, является диффузия катионов, вызванная наличием градиентов хим. и электронного потенциалов. Г. Леви

3880. Об ускорении реакции на границах зерен смешанных кристаллов. Граф, Клатте (Über eine Reaktionssteigerung an den Korngrenzen von Mischkristallen. Graf L., Klatte H.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 10, № 5-6, 306—309 (нем.)

При образовании смешанных кристаллов в сплавах обнаружено ускорение процессов диффузии и коррозии, протекающих, в основном, на границах зерен этих кристаллов. Это явление названо авторами «эффектом смешанных кристаллов». При изучении диффузии Hg в сплавах Cu-Au и Cu-Zn при 120° найдено, что коэф. диффузии резко увеличивается с ростом конц-ии смешанных кристаллов, достигая максим. значения при 50 ат.%. Показано, что коррозия сплава Cu-Au, содержащего 10 ат.% Au, в 2%-ном р-ре $FeCl_3$ протекает по границам зерен. При пластич. де-

формации коррозия также протекает по границам зерен и предел прочности сплава значительно понижается. Причиной «эффекта смешанных кристаллов» является, по мнению авторов, понижение энергии активации на границах зерен смешанных кристаллов.
Л. Березкина

3881. **Влияние некоторых благородных газов на термический распад оксалата серебра. Сабо, Биро-Шугар** (Beeinflussung der thermischen Zersetzung des Silberoxalats durch verschiedene Edelgase. Szabó Zoltán G., Biró-Sugár E.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 7, 232 (нем.)

Экспериментально изучено влияние газов H_2, He, Ne, Kr, Xe, Ar, CO_2 и N_2 на термич. распад оксалата серебра (I). Количественно влияние газов на р-цию разложения I авторы характеризуют «ускоряющим фактором» α (отношение скорости р-ции в присутствии данного газа к скорости р-ции в вакууме). Наибольшее значение α наблюдается в H_2 ($\alpha > 6$), несколько меньшие — в He, Ar, Ne (1,0—2,0); Kr и Xe несколько замедляют р-цию. Авторы считают, что влияние указанных газов на скорость р-ции связано с вытеснением ими CO_2, образующегося при распаде I. Эксперим. данные удовлетворительно согласуются с вытекающей из этого предположения линейной зависимостью α от $1/\sqrt{M}$ (M — мол. вес газа, в атмосфере которого происходит разложение I). См. также РЖХим, 1957, 63122.
Л. Березкина

3882. **Реакции между металлом и водой. III. Кинетика реакции между торием и водяным паром. Дил, Свек** (Metal-water reactions. III. Kinetics of the reaction between thorium and water vapor. Deal Bruce E., Svec Harry J.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 8, 421—425 (англ.)

Весовым и манометрич. методами изучена р-ция между массивным Th и парами H_2O при 200—600° и давл. 25—100 *мм* рт. ст. Основные продукты р-ции — ThO_2 и H_2. Скорость р-ции w изменяется со временем t по закону $w = k\lg(1 + 0{,}45\ t)$, где k — константа. Зависимость k от давления p и абс. т-ры T между 200 и 275° выражается ур-нием $k = 31{,}5\ p\ \exp(-6440/RT)$, а между 300 и 400° ур-нием $k = 21{,}9\ p \cdot \exp(-6440/RT)$. Выше 400° скорость р-ции падает, по мнению авторов, вследствие усиления десорбции H_2O. Авторы считают, что диффузия молекул H_2O в Th является лимитирующей стадией р-ции. Во время р-ции H_2 диффундирует в Th, образуя побочную фазу, вероятно, ThH_2. Этот водород выделяется обратно при нагревании препарата в вакууме до 1200°. Часть II, см. РЖХим, 1955, 48524. См. также РЖХим, 1957, 30070.
О. Крылов

3883. **Изучение реакций газ — твердое тело. I. Скорость окисления сульфида цинка. Каннон, Денби** (Studies an gas-solid reactions. I. The oxidation rate of zinc sulphide. Cannon K. J., Denbigh K. G.), Chem. Engng Sci., 1957, **6**, № 4-5, 145—154 (англ.; рез. франц.)

Весовым методом изучена скорость окисления плоскостей (110) монокристалла ZnS (I) при 680—940° при парц. давл. O_2 0,014—0,50 *атм*. При т-рах < 830° скорость изученной р-ции экспоненциально зависит от т-ры; энергия активации равна 50 *ккал/моль*. Стадией, определяющей скорость р-ции, является, по мнению авторов, хим. акт. При т-рах > 830° наблюдается диффузионное торможение. При т-рах > 900° толщина окисной пленки становится неравномерной из-за термич. неустойчивости I, а при дальнейшем повышении т-ры механизм окисления изменяется из-за значительной термич. диссоциации I. Найдено, что скорость окисления I в газовой фазе приблизительно пропорциональна $P_{O_2}^{1/2}$. Приведено теоретич. рассмотрение р-ции, объясняющее переход ее из кинетич. области (при т-рах <830°) в диффузионную (при т-рах >900°).
Л. Березкина

3884. **Кинетика полиморфного превращения $\alpha \to \beta$ резорцин. Ерофеев Б. В., Мендзелеев Л. Т.** (Кінетыка паліморфнагаператварэння $\alpha \to \beta$ рэзарцыну. Ерафееў Б. В., Мендзелееў Л. Т.), Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. н.. Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. н., 1956, № 4, 99—110 (белорусск.; рез. русск.)

При 72—100° изучена кинетика превращения низкотемпературной модификации резорцина в высокотемпературную. Показано, что изученная р-ция следует топокинетич. ур-нию: $1/(1-\alpha)-1 = kt$. Найдена энергия активации 33 900 *кал/моль*.
А. Ш.

3885. **Исследование хемосорбции молекулы на двухмерном кристалле с локализованным электроном связи при помощи метода молекулярных орбит. Коутецкий** (Studie der Chemisorption eines Moleküls an einem zweidimensionalen Kristall mit lokalisiertem Bindungs elektron mit Hilfe der Methode der Moleküleigenfunktionen. Koutecky J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 3, 669—682 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 14358.

3886. **Исследование хемосорбции молекулы на двухмерном кристалле с нелокализованным электроном связи при помощи метода молекулярных орбит. Коутецкий** (Studie der Chemisorption eines Moleküls an einem zweidmensionalen Kristall mit nichtlokalisiertem Bindungselektron mit Hilfe der Methode der Moleküleigenfunktionen. Koutecký J.), Сб. чехосл. хим. работ 1957, **22**, № 3, 683—696 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 14359.

3887. **Ковалентная связь и отщепление водорода при хемосорбции бензола на металлических поверхностях. Зурман, Хан, Ведлер** (Kovalente Bindung und Wasserstoffabspaltung bei der Chemisorption von Benzol an Metalloberflächen. Suhrmann R., Hahn B., Wedler G.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 3, 60—61 (нем.)

При условиях, исключающих возможность каталитич. разложения C_6H_6 (I), при охлаждении всего прибора до 90° К установлено увеличение сопротивления (R) напыленной Ni-пленки (НП) на 7% при адсорбции I. При 293° К адсорбция I на НП тоже сопровождается увеличением R на 12%, но с последующим уменьшением R на 4%, которое авторы приписывают действию водорода, каталитически отщепляющегося от I. Аналогичные эффекты наблюдаются при 293° К для Fe и Pt, обладающих незаполненными дырками в d-зоне, и не наблюдаются для Au и Cu, d-зона которых заполнена. Сопоставление данных, полученных при 90° К и R НП при адсорбции I свидетельствует, по мнению авторов, о ковалентной природе связи хемосорбированного I с металлом. См. также РЖХим, 1957, 60162.
М. Сахаров

3888. **Изучение адсорбции газов на двуокиси марганца методом электропроводности. Елович С. Ю., Марголис Л. Я.**, Изв. АН СССР, сер. физ., 1957, **21**, № 2, 206—210

Изучена электропроводность (λ) спрессованных порошкообразных образцов MnO_2 в ходе адсорбции O_2, CO, CO_2, H_2O, C_2H_6 и C_6H_6 при т-рах от —78° до 20°. Авторы считают, что по изменению λ образцов MnO_2 при адсорбции можно судить о характере адсорбции: сильные изменения λ указывают на протекание хим. сорбции, полное отсутствие изменения λ при значительной адсорбции (как, напр., при адсорбции CO при —78°) свидетельствует о протекании, в основном, адсорбции физ. типа. По мнению авторов, температур-

ная зависимость λ, снятая и для образцов с разным содержанием ионов марганца, показывает, что MnO_2— полупроводник *p*-типа. В. Фролов

3889. **Связь каталитической активности окиси цинка с ее электропроводностью, и влияние оптического излучения на эти свойства. Мясников И. А.,** Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, 21, № 2, 192—200

В струе N_2, содержащего незначительные кол-ва O_2, при 250—320° изучено разложение паров изопропилового спирта на пленке ZnO, нанесенной на кварцевую трубку. Варьирование конц-ии O_2 в зоне р-ции позволяет изменять электропроводность пленки ZnO (σ) в широких пределах. Показано, что изменения σ линейно связаны с изменениями каталитич. активности ZnO. Зависимость величины σ от равновесного давления O_2, а также ход изменения σ со временем при адсорбции и десорбции O_2, по мнению автора, свидетельствуют об образовании O_2^- на поверхности ZnO при адсорбции кислорода. Падение каталитич. активности, пропорциональное уменьшение σ, автор связывает с блокировкой иона Zn^+ при адсорбции кислорода с захватом электрона. Показано, что в области собственного УФ-поглощения ZnO сенсибилизирует окисление паров изопропилового спирта. В. Фролов

3890. **К вопросу об электронной эмиссии катализаторов. Нассенштейн, Менольд** (Zur Frage der Elektronenemission von Katalysatoren. Nassenstein H., Menold R.), Acta phys. austriaca, 1957, 10, № 4, 453—459 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 44108. А. Ш.

3891. **Некоторые вопросы полупроводникового катализа (по материалам Международного конгресса по катализу в Филадельфии). Волькенштейн Ф. Ф.,** Успехи химии, 1957, 26, № 6, 659—672

3892. **Исследование кинетики и механизма неполного окисления углеводородов. Поляков М. В.** В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 369—377

Результаты своих и чужих эксперим. исследований ряда окислительных процессов разбираются автором с позиции теории гетерогенно-гомогенного катализа. Библ. 50 назв. В. Кельцев

3893. **Гетерогенный катализ орто-пара-конверсии водорода под давлением и при низких температурах. Чейпин, Джонстон** (The surface catalysis of the orthoto para- conversion in hydrogen under pressure at low temperatures. Chapin Douglas S., Johnston Herrick L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2406—2412 (англ.)

Изучена орто-пара-конверсия H_2 на ряде Cr_2O_3-катализаторов, нанесенных на Al_2O_3 (0,05—2,47% Cr_2O_3) в интервале давлений 5—100 *атм* при 77° К. Образец, содержащий 0,05% Cr_2O_3, исследован при 55—195° К и ~29 *атм*. Для катализаторов с достаточно низким содержанием Cr_2O_3 время половинного превращения пропорционально давлению и обратно пропорционально содержанию Cr_2O_3. Кинетич. данные подтверждают теорию Гаррисона и Мак-Дауэлла (РЖХим, 1955, 11327), распространивших теорию Вигнера (Wigner E., Z. physik. Chem., 1933, B23, 28) на случай конверсии в физически адсорбированном слое водорода на поверхности парамагнитного в-ва. В согласии с теорией в случае больших заполнений поверхности водородом был найден положительный температурный коэф. скорости конверсии. Рассчитанные значения абс. скоростей р-ции находятся в хорошем согласии с эксперим. данными. В. Фролов

3894. **Реакция обмена между дейтерием и аммиаком на катализаторах синтеза аммиака, содержащих один, два или три промотора. Утида, Тодо** (Exchange reaction between deuterium and ammonia on synthetic ammonia catalysts promoted singly, doubly, and triply. Uchida Hiroshi, Todo Naoyuki), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 7, 762—767 (англ.)

Показано, что в квазистатич. системе при 115, 130 и 150° и давл. 30—300 *мм* рт. ст. скорость изотопного обмена (*r*) NH_3 с дейтерием на Fe-катализаторах, промотированных добавками 5% Al_2O_3 (К-I), 5% Al_2O_3 + 1% K_2O (К-II) или 4% Al_2O_3 + 1% CaO + 1% K_2O (К-III), следует ур-нию $r = kp_{D_2}^{1/2}/(1 + ap_{NH_3})$, где *k* и *a* — постоянные, p_{D_2}, p_{NH_3} — парц. давления D_2 и NH_3. Кажущаяся энергия активации при начальных давлениях NH_3 60, 120 и 200 *мм* рт. ст. на К-1 равна соответственно 13,8; 13,2 и 12,8 *ккал/моль*, на К-II 15,3; 15,1 и 15,2 *ккал/моль* на К-III 14,2; 14,1 и 14,1 *ккал/моль*. Начальная скорость р-ции обмена, отнесенная к единице поверхности Fe, максимальна на К-I и минимальна на К-III, а начальная скорость синтеза NH_3 при 350° минимальна на К-I и максимальна на К-II. Доля незанятой промоторами поверхности у К-I, К-II и К-III равна соответственно 0,51; 0,24 и 0,44. По мнению авторов, эти различия обусловливают и различия в активностях изученных контактов при р-циях синтеза NH_3 и дейтерообмена. С. Киперман

3895. **Расчет режима реакции (на примере реакции синтеза NH_3). Кубота**(反應操作の設計. NH_3合成反應を例にとつて.久保田宏）,化學工學,Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, 19, № 10, 562—565 (японск.)

3896. **Предварительная адсорбция окиси углерода и водорода на железном катализаторе Фишера—Тропша. Гангули, Кини, Басак, Лахири** (Presorption of carbon monoxide and hydrogen on an iron Fischer—Tropsch catalyst. Ganguli N. C., Kini K. A., Basak N. G., Lahiri A.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 2, B86—B88 (англ.)

Изучена адсорбция CO и H_2 на железном катализаторе Фишера — Тропша при 99°. Предварительная адсорбция CO снижает адсорбцию H_2, в то время как предварительная адсорбция H_2 увеличивает кол-во адсорбированного CO. Показано, что из смеси H_2 + CO (с соотношением H_2 : CO, равным 1/7—1/6) адсорбируется большее кол-во CO, чем при пропускании над катализатором чистой CO. В. Фролов

3897. **Проверка при помощи меченого спирта дегидратационно-конденсационного механизма образования углеводородной цепи при синтезе углеводородов из CO и H_2. Головина О. А., Рогинский С. З., Сахаров М. М., Эйдус Я. Т.,** Докл. АН СССР 1956, 108, № 2, 253—255

Проведен синтез углеводородов (У) из CO и H_2 на Co-катализаторе при 195° с добавлением к исходной смеси газов C_2H_5OH, меченного C^{14}. Установлены падение уд. радиоактивности У с увеличением длины их молекул и постоянство мол. радиоактивности У, в молекулах которых содержится >5 атомов C. Обнаруженное постоянство мол. радиоактивности У свидетельствует о цепном механизме роста углеводородных молекул на поверхности катализатора с участием спирта в инициировании или обрыве плоских цепей нарастания. Вместе с тем авторы считают, что полученные ими данные, также как и данные Каммера и Эмметта (РЖХим, 1954, 49641), не дают достаточных оснований для опровержения метиленовой схемы и для поддержки дегидратационно-конденсационной схемы синтеза, выдвинутой Сторчем, Голамбиком и Андерсоном (Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода, Изд-во иностр. литературы, М., 1954, 499). М. Сахаров

3898. **Исследование роли плоских цепей в синтезе углеводородов из CO и H_2. Головина О. А., Докукина Е. С., Рогинский С. З., Сахаров М. М., Эйдус Я. Т.,** Докл. АН СССР, 1957, 112, № 5, 864—867

Проведены опыты по синтезу углеводородов из CO и H_2 при 195° на катализаторе состава 100 Co : 18 ThO_2 : : 100 кизельгура с добавлением 0,78 или 1,45 об.% C_2H_4 (I), меченного C^{14}, к исходной газовой смеси состава 1CO +2H_2. Установлено, что молярная радиоактивность (*A*) образовавшихся углеводородов постоянна и не зависит от их мол. веса. С изменением конц-ии меченого I выход продуктов синтеза практически не изменяется, отношение же *A* исходного I к средней величине *A* полученных углеводородов, равное 9,6 при 0,78 об.% I в исходной смеси газов, падает до 4,5 при 1,45 об. %. I. Полученные результаты свидетельствуют об участии I в инициировании плоских цепей нарастания на катализаторе и о близких скоростях образования инициирующего комплекса по двум параллельным путям: с участием добавленного I в образовании комплекса и без его участия. Авторы считают, что полученные результаты, в сопоставлении с результатами ранее проведенной работы по синтезу углеводородов из CO и H_2 с добавлением меченного C_2H_5OH (см. пред. реф.), заставляют сомневаться в правильности дегидратационно-конденсационного механизма для синтеза углеводородов на Co-катализаторе.

М. Сахаров

3899. **Влияние меди, постепенно осаждающейся на поверхности платинированной платины, на зависимость скорости гидрирования бензола от pH. Форести** (Influenza del rame, progressivamente depositato su platino platinato, sulla velocità d'idrogenazione del benzolo in funzione del pH. Foresti Bruno), Ann. chimica, 1957, 47, № 3, 306—314 (итал.)

Для исследования степени неоднородности поверхности платинированной Pt (I) изучено влияние pH среды на скорость каталитич. гидрирования C_6H_6 в жидкой фазе в присутствии I, предварительно отравленной различными кол-вами Cu, нанесенными электрохимически на ее поверхность. Показано, что Cu не проявляет селективного действия при отравлении I, и уменьшение каталитич. активности I в р-циях гидрирования C_6H_6 и $H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e$ происходит одновременно, причем I полностью теряет свою активность только после покрытия всей поверхности мономолекулярным слоем Cu. Отравление I Cu отличается от отравления I тиофеном, по отношению к которому, как было показано ранее (Ann. chimica, 1951, 41, 425), поверхность I неоднородна.

С. Самойлов

3900. **Каталитическое действие металлов VIII группы. Часть I. Взаимодействие циклопропана и пропана с дейтерием над палладиевым катализатором. Часть II. Взаимодействие дейтерия с пропиленом и пропилхлоридами над палладиевым катализатором. Часть III. Взаимодействие циклопропана и пропана с дейтерием над родиевым и иридиевым катализаторами. Часть IV. Взаимодействие циклопропана и пропана с дейтерием над платиновым катализатором. Эдди, Бонд** (Catalysis on metals of group 8. Part I. Reaction of cyclopropane and of propane with deuterium over a palladium catalyst. Part 2. The reaction of deuterium with propylene and with propyl chlorides over a palladium catalyst. Part 3. The reaction of cyclopropane and of propane with deuterium over rhodium and iridium catalysts. Part 4. The reaction of cyclopropane and of propane with deuterium over a platinum catalyst. Addy J., Bond G. C.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 3, 368—376; 377—382; 383—387; 388—392 (англ.)

I. Продолжая начатое ранее исследование (РЖХим, 1955, 34079), авторы установили, что в статич. условиях в присутствии 5%-ного Pd, нанесенного на пемзу, (K_1) скорость р-ции в смеси циклопропана (1) с H_2 пропорциональна $[H_2]^x[I]^y$, где *x* возрастает от —0,8 до 0, а *y* — от 0,4 до 1 при повышении т-ры от 50 до 200°. Р-ция в смеси I с D_2 (1) приводит к образованию смеси дейтеропропанов, относительные кол-ва которых не зависят ни от начального соотношения реагирующих в-в, ни от т-ры, причем ~80% смеси составляют C_3D_8 и C_3HD_7. Результаты теоретич. расчета распределения дейтеропропанов (РДП) хорошо совпадают с данными анализа. Аналогичное, но зависящее от т-ры РДП имеет место и в результате р-ции в смеси $C_3H_8 + D_2$ (2) при 100—200°. Обсуждается возможный механизм р-ции; найдены значения предэкспоненциального множителя (*A*) и кажущейся энергии активации (*E*) р-ции (2); *E* = 17,2±0,5 *ккал/моль*.

II. Изучены р-ции $C_3H_6 + D_2$ (3) при 50° и *н*-C_3H_7Cl + + D_2 (4) и *изо*-$C_3H_7Cl + D_2$ (5) при 100° в присутствии K_1. В продуктах р-ции (3) кол-во дейтеропропанов возрастает с увеличением начального соотношения D_2 : : C_3H_6. Р-ции (4) и (5) — 1-го порядка; для (4) константа скорости $k = 7{,}25 \cdot 10^{-2}$, для (5) $k = 1{,}80 \cdot 10^{-2}$ час.$^{-1}$; при давлении D_2 135 ± 6 *мм* рт. ст. РПД (для (4) и (5) близки друг к другу, а также к распределению в р-ции (2) и хорошо совпадают с рассчитанными теоретически.

III. Изучены р-ции (1) и (2) в присутствии нанесенных на пемзу катализаторов: 5%-ных Rh (K_2) и Ir (K_3). В присутствии K_2 при р-ции (1) при 0—200° РДП не зависит от т-ры, *E* = 9,5 ± 1 *ккал/моль*. При р-ции (2) при 50—200° РДП зависит от т-ры, *E* = 17,3 ± ± 0,5 *ккал/моль*. При р-циях (1) (15—100°) и (2) (100—200°) в присутствии K_3 РДП близко к полученному в присутствии K_2. Порядок р-ции (1) при 50° по H_2 равен 0, а по I ~0,5, *E* = 9,8 ± 1 *ккал/моль*. Для (1) в присутствии K_3 *E* = 8,4 ± 1, а для (2) 17,7 ± 0,5 *ккал/моль*.

IV. Получены данные о РДП в р-циях (1) (50—200°) и (2) (100—250°) в присутствии 5%-ной Pt, нанесенной на пемзу (K_4). В обоих случаях содержание дейтерия в продуктах р-ции и характер РДП зависят от т-ры; для (2) *E* = 18,2 ± 0,5 *ккал/моль*. Обсуждая результаты, полученные при изучении каталитич. свойств K_1—K_4, авторы приходят к выводу, что активность этих катализаторов в р-циях дейтерообмена изменяется симбатно с активностью в р-циях дегидрогенизации и что эта взаимосвязь для металлов VIII группы более ярко выражена вдоль ряда, чем вдоль подгруппы.

Г. Леви

3901. **Кинетика и механизм гидрогенизации циклопропана в присутствии никель-алюмосиликатного катализатора. Бенсон, Кан** (Kinetics and mechanism of the hydrogenation of cyclopropane over a nickel-silica-alumina catalyst. Benson John E., Kwan Takao), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 12, 1601—1605 (англ.)

Изучена гидрогенизация циклопропана (I) при 56—100° в статич. условиях в присутствии никель-алюмосиликатного катализатора (К) промышленного типа, а также адсорбция на К H_2 (при 0—400°) и I (при 0°—32°). Найдены значения констант ур-ния Фрейндлиха при разных т-рах для H_2 и I и определены теплоты адсорбции H_2. Скорость р-ции (*v*) при ~ 74° выражается кинетич. ур-нием: $v = 0{,}327\ p_{\mathrm{I}}^{0,3}\ p_{\mathrm{H_2}}^{-0,1}$, кажущаяся энергия активации 15,2 *ккал/моль*. По мнению авторов, алюмосиликат играет в К только роль носителя, а взаимодействие адсорбированных на поверхности К H_2 и I является наиболее медленной лимитирующей стадией гидрогенизации. Рассмотрена возможность вывода кинетич. ур-ния из теории абс. скоростей р-ций.

Г. Леви

3902. **Исследование расщепления молекул при каталитической гидрогенизации. VII. Каталитическая гидрогенизация *п*-нитробензонитрила. VIII. Каталитическая гидрогенизация *м*-нитробензонитрила. IX. Каталитическая гидрогенизация *о*-нитробензонитри-**

ла. X. Каталитическая гидрогенизация этил-*о*-цианобензоата. Ватанабэ (接觸的水素化による分子の開裂に關する硏究. 第7報. *p*-ニトロベンゾニトリルの接觸的水素化. 第8報, *m*-ニトロベンゾニトリルの接觸的水素化. 第9報. *o*-ニトロベンゾニトリルの接觸的水素化. 第10報. *o*-シアノ安息香酸エチルの接觸的水素化. 渡邊健一), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 4, 391—395; 395—398; 398—402; № 8, 888—891 (японск.)

VII. Смешанный Ni-Cu-катализатор (К) гидрогенизации нитрилов приготовлен добавлением 10 *г* кизельгура к 13 *г* смеси NiO с CuO (Ni : Cu = 6 : 4) с последующим восстановлением в токе H_2 при 300°. При гидрогенизации *п*-нитробензонитрила в газовой фазе максим. образование *п*-толуидина имеет место при 280—300°; в качестве побочного продукта образуется *п*-аминобензонитрил. При 300° начинается частичное образование анилина, усиливающееся при повышении т-ры. Изучена кинетика р-ции при различных условиях.

VIII. На К проведена гидрогенизация *м*-нитробензонитрила в газовой фазе. Максим. образование *м*-толуидина имеет место при ~250°. В качестве побочного продукта образуется *м*-аминобензонитрил. При т-рах ⩾300° происходит частичный распад нитрилового радикала и образование анилина.

IX. На К проведена каталитич. гидрогенизация *о*-нитробензонитрила в газовой фазе. Максим. образования *о*-толуидина (16,7%) наблюдается при 300°. Образование анилина достигает максим. величины (63,6%) при 330°. В качестве побочного продукта образуются *о*-аминобензамид и кристаллы желтого цвета с т. пл. 324°. Дана стадийная схема процесса.

X. На К проведена каталитич. гидрогенизация этил-*о*-цианобензоата в газовой фазе при 260—340°. Основным продуктом р-ции является фталимидин. Максим. выход его (74%) имеет место при 260°. Указаны кинетич. особенности процесса. Часть VI см. Нихон кагаку дзасси, 1952, **73**, 85. М. Гусев

3903. **Кинетика дегидрогенизации спиртов над осажденным медным катализатором. Баландин А. А., Тетени П.**, Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 5, 1090—1093

Исследована кинетика дегидрогенизации C_2H_5OH (**I**), *изо*-C_3H_7OH (**II**), $C_6H_5CH_2OH$ (**III**) и $C_6H_{11}OH$ (**IV**) на Cu-катализаторе, приготовленном восстановлением CuO, полученной осаждением аммиаком из р-ра $Cu(NO_3)_2$. Опыты проводились в проточной установке при $p = 1$ *ат* и 180—280°. С помощью реакционно-кинетич. метода для продуктов р-ции определены относительные адсорбционные коэф. z_2 (для альдегида или кетона) и z_3 (для водорода), оказавшиеся в среднем равными 0,68 и 0,54, 0,62 и 0,34, 1,33 и 0,53, 1,20 и 0,50 для дегидрогенизации **I**, **II**, **III** и **IV**, соответственно. Рассчитанные значения истинных энергий активации этих р-ций мало зависят от строения углеводородного радикала и равны 12,8, 10,7, 12,3 и 11,1 *ккал/моль* соответственно. Значения z_3 не зависят от т-ры, что, по мнению авторов, указывает на равенство теплот адсорбции **I** — **IV** на изученной каталитически активной поверхности. В. Вассерберг

3904. **Исследование каталитической дегидрогенизации некоторых алкилбензолов. I. Активность катализаторов Cr_2O_3 — CuO — Al_2O_3 при реакции дегидрогенизации изопропилбензола в α-метилстирол. Николеску, Модестину**, Хим. ж. Акад. РНР, 1956, **1**, № 1, 149—161

Дегидрогенизация изопропилбензола в α-метилстирол изучена в проточной системе при атмосферном давлении при 560—640° и объемных скоростях *v* 0,20—0,60 в присутствии смешанных катализаторов $Cr_2O_3 : Al_2O_3 = 11 : 89$ (К-I), $CuO : Al_2O_3 = 8 : 92$ (К-II), $Cr_2O_3 : CuO : Al_2O_3 = 10{,}55 : 7 : 82{,}45$ (К-III). Оптимальные выходы 84—88,5% получены при 560° и $v = 0{,}4$ или при 600° и $v = 0{,}6$ в присутствии К-III при 3-часовом рабочем цикле. При постоянной *v* выход уменьшается с возрастанием т-ры, а кол-во легкой фракции при этом увеличивается за счет разрыва боковой цепи. На один проход исходного в-ва в присутствии К-I, К-II и К-III получены выходы соответственно 47,6; 32,8; 64—65%; кол-во побочных продуктов меньше в случае К-III. Отмечено взаимно активирующее действие компонентов Cr_2O_3 и CuO в К-III. С. Киперман

3905. **Скорость зауглероживания катализатора при дегидрировании *н*-бутана. Тюряев И. Я., Бушин А. Н., Михайлов Р. К., Сарычева Е. А.** Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 1, 93—99 (рез. англ.)

Исследована скорость зауглероживания окисного алюмохромового катализатора (в виде половинок или четвертинок шариков диам. ~6 *мм*) в р-ции $C_4H_{10} \to C_4H_8$ при 510—600°, объемных скоростях 400—2560 час.$^{-1}$ и длительностях цикла 3—68 мин. Найдено, что в условиях опытов кол-во отлагающегося угля, определяемое по кол-ву CO_2, выделяющейся при регенерации катализатора, почти не зависит от объемной скорости и от величины зерна катализатора. Скорость зауглероживания *v* равна $\Theta^{0,684}\exp(-15226/T + 15{,}11)$, где Θ — продолжительность цикла в минутах, *T* — абс. т-ра. В. Вассерберг

3906. **«Асимметричный» восстанавливающий катализатор. Акабори, Идзуми, Фудзии, Сакураи** (不齊還元觸媒. 赤掘五郎, 泉美治, 藤井康男, 櫻井節二), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure. Chem. Sec., 1956, **77**, № 9, 1374—1378 (япон.)

3907. **Каталитическая активность алюмосиликатов, обработанных щелочью. Сообщение I. Антипина Т. В., Синицына М. Д.**, Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 1, 137—142.

Исследована кинетика дегидратации C_2H_5OH при $p = 1$ *ат* и 400° на катализаторах (К); промышленном алюмосиликатном К Гудри ($К_1$); $К_1$, обработанном 0,47 н. р-ром NaOH до содержания Al_2O_3 5,0% и NaOH 12,5% ($К_2$), на смеси 16% Al_2O_3 + 84% SiO_2 $К_3$, на $К_3$, обработанном 0,11 н. р-ром NaOH до содержания 4,5% Al_2O_3 и 6,6% NaOH ($К_4$) или на смеси 5,0% Al_2O_3 и 7,8% NaOH ($К_5$) соответственно. Дегидратация C_2H_5OH резко снижается от 83 на $К_1$ и 70 на $К_2$ до 10, 35 и 30% на $К_3$, $К_4$ и $К_5$ соответственно. Различия в активности $К_2$ и $К_4$ авторы объясняют различной степенью заполнения поверхности ионами Na. Выход эфира не уменьшается после обработки щелочью. В. Вассерберг

См. также: раздел *Производство катализаторов и сорбентов* **и рефераты.** Реакционная способность и строение 3494, 3499, 3579, 3580, 3761, 4473, 4474, 4491. Кинетика и механизмы р-ций 3497, 3528, 4465, 4471, 4475—4477, 4479—4484, 4486—4488, 4490, 4494. Произ-во и свойства катализаторов 5903. Каталитические процессы 4907, 4910, 5884, 5899—5902, 5904. Адсорбция 3657, 3998, 4029. Аппарат для проведения каталитич. процессов 4906

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ФОТОХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *X. С. Багдасарьян*

3908. **Действие ультрафиолетового излучения на водные растворы солей закиси железа. Орехов В. Д., Чернова А. И., Проскурнин М. А.**, Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 3, 673—681 (рез. англ.)

Изучались фотохим. процессы в 0,01 *M* водн. р-рах Fe^{2+}, насыщ. воздухом в присутствии 0,2—5,0 н. H_2SO_4 или HCl. Источником УФ-излучения служила Hg-кварцевая лампа высокого давления ПРК-2. Дозиметрия осуществлялась хим. методом, основанным на выделении J_2 из $6 \cdot 10^{-2}$ *M* KJ, подкисленного H_2SO_4. С повышением содержания к-ты в р-ре уменьшение конц-ии Fe^{2+} при облучении (ΔFe^{2+}) возрастает, достигая предельного значения при конц-ии к-ты, равной 5н. Выход Fe^{3+} в р-рах HCl имеет ту же зависимость от конц-ии к-ты, что и ΔFe^{2+}. Выход Fe^{3+} в р-рах H_2SO_4 не зависит от конц-ии к-ты в изученном интервале и остается меньше ΔFe^{2+}. Квантовые выходы в 5н. H_2SO_4 приблизительно равны 0,16 для уменьшения кол-ва Fe^{2+} и 0,04 для образования Fe^{3+}. На основании спектрофотометрич. исследований авторы предполагают, что в р-рах Fe^{2+} в присутствии воздуха УФ-излучение поглощается комплексом $Fe^{2+} \cdot O_2$. При облучении этот комплекс способен давать 2 вида перекисных соединений: $Fe^{2+}OOH$ и $Fe^{3+}OOH$. $Fe^{2+}OOH$ разлагается при взаимодействии с Fe^{2+}, давая Fe^{3+}. $Fe^{3+}OOH$ способен переходить в устойчивое соединение Fe^{2+}—O—O, которое не окисляется $KMnO_4$ и Ce^{4+}. Образование $Fe^{3+}OOH$ является причиной превышения ΔFe^{2+} над выходом Fe^{3+}.
Л. Рыбин

3909. **Образование аминокислот в воде, содержащей растворенный углекислый газ и коллоидную окись молибдена, под влиянием искусственного света. Багадур Кришна, Ранганаяки С.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 6, 754—755

Предварительно стерилизованные водн. р-ры CO_2, содержащие колл. окись Mo, подвергались продолжительному освещению светом лампы накаливания (1000 *вт*). В освещенном р-ре, в отличие от неосвещенного, обнаружены глицин, аланин, аспарагиновая к-та и норлейцин, которые были определены методом радиальной бумажной хроматографии с использованием смеси бутанолуксусная к-та-вода в качестве проявителя. Предположено, что C для синтеза аминокислот берется из растворенной CO_2, а N в результате прямой фиксации H_2 воздуха.
И. Верещинский

3910. **О фосфоресценции аминокислот, возбужденной в области запрещенных полос поглощения. Дюмартен, Лоше, Рыбак, Руссе** (Sur la phosphorescence des amino-acides excitée par les bandes d'absorption interdites. Dumartin Maurice, Lochet Robert, Rybak Boris, Rousset Auguste), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 24, 2905—2907 (франц.)

3911. **Действие ультрафиолетового света и γ-излучения на растворы акридина. I. Фотодимеризация акридина и метил-9-акридина. Кельман. II. Галогенсодержащие растворители. Иванова, Вальх** (Action des rayonnements U. V. et γ sur les solutions d'acridine. I. Photodimérisation de l'acridine et de la méthyl-9 acridine. Kellmann Arlette m-lle. II Solvants halogenes. Jvanoff Nina, Walch France), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 6, 468—472,; 473—478 (франц.)

I. При облучении УФ-лучами (λ>3100) и γ-лучами Co^{60} 0,01—0,1 *M* р-ров акридина (I) в C_2H_5OH или C_6H_6 в отсутствие воздуха выпадает светло-желтый кристаллич. осадок, плохо растворимый, не дающий солей с к-тами и не флуоресцирующий. В-во возгоняется при 276° с разложением и имеет брутто-формулу акридина. При облучении р-ров метил-9-акридина (II) также выпадает светло-желтый кристаллич. осадок, имеющий брутто-формулу II. УФ- и ИК-спектры полученных осадков указывают на образование димеров исходных акридинов.

II. При облучении УФ-лучами (λ>2000 A и λ>>3100 A) и γ-лучами Co^{60} в отсутствие воздуха р-ров I и II в CCl_4 и CCl_3Br образуются желтые осадки, хорошо растворимые в полярных р-рителях, неустойчивые во влажном воздухе и имеющие спектр, аналогичный спектру катиона акридина. На основании исследования УФ- и ИК-спектров, мол. весов и элементарного анализа авторы делают вывод, что осадки представляют собой комплексы I и II с р-рителем.
Л. Бугаенко

3912. **Исследование сенсибилизации фотоокисления органических соединений производными антрахинона по инфракрасным спектрам поглощения. Карякин А. В., Шабля А. В.,** Докл. АН СССР, 1957, 112, № 4, 688—691

Окисление бензальдегида, тетралина и изопропилбензола проводилось при непрерывном барботировании O_2 и освещении Hg-лампами СВДШ-250 и СВДШ-500 со светофильтрами. Сенсибилизаторами служили антрахинон (I), β-оксиантрахинон (II), β-аминоантрахинон (III), антрахинон (IV), α-хлорантрахинон (V), α-оксиантрахинон (VI), α-аминоантрахинон (VII), 1,4-диоксиантрахинон (VIII). Р-ция прослеживалась по появлению полос поглощения OH (6800 и 4220 $см^{-1}$). Окисление сенсибилизируется I—V и не сенсибилизируется VI—VIII, что авторы связывают с сильным тушением флуоресценции I—V кислородом и наличием у I—V триплетного уровня; флуоресценция VI—VIII не тушится кислородом. Начальной стадией р-ции является переход молекулы сенсибилизатора S в возбужденное, а затем в триплетное состояние, присоединение O_2 с образованием бирадикала $\cdot SO_2 \cdot$, который начинает цепную р-цию окисления, переводя окисляемую молекулу в бирадикальное состояние (окисление бензальдегида) или же дегидрируя ее с образованием радикала (окисление тетралина и изопропилбензола).
Р. Васильев

3913. **О механизме реакций органической молекулы в положительной оболочке тлеющего разряда. Шюлер, Штокбургер** (Über den Reaktionsmechanismus organischer Moleküle in der positiven Säule einer Glimmentladung. Schüler H., Stockburger M.), Z. Naturforsch., 1957, **12a**, № 6, 507—513 (нем.)

Измерена интенсивность *I* отдельных частей спектра бензола, толуола, хлорбензола и дифенилметана в тлеющем разряде в зависимости от силы тока разряда *i* и парц. давления в-ва *p*. Получены 2 типа кривых: линейная зависимость *I* от *i* при малых *p*, отклоняющаяся к оси *i* при увеличении *p* (тип I) и квадратичная зависимость *I* от *i* (тип. II). Разность между тангенсом к кривой типа I в начале координат и самой кривой типа I («дифференциальная кривая») также имеет квадратичную зависимость от *i*. Кривые типа I соответствуют возбуждению материнской молекулы в-ва при электронном ударе, причем часть энергии возбуждения рассеивается посредством излучения, а другая («энергия переноса») передается без помощи излучения. Передаваемая при ударе 2-го рода энергия переноса возбуждает р-ции, ведущие к излучению спектра в виде кривых типа II. Авторы полагают, что соударение между возбужденными и невозбужденными молекулами в-ва является одним из основных процессов, обусловливающих свечение органич. молекул в тлеющем разряде. Приведены данные о наличии кривых типа I и II при излучении атомов He в разряде.
А. Ревзин

3914. **Механизм некоторых химических реакций, происходящих под действием ионизирующих излучений. Пшежецкий С. Я., Дмитриев М. Т.,** Успехи химии, 1957, 26, № 7, 725—767

Обзор. Библ. 215 назв.

3915. **Химические реакции под действием радиоактивных лучей. Хирота** (放射線による化學反應. 廣

田鋼蔵），化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, **12**, № 4, 10—12 (японск.)

Обзор за 1956 г. Х. Б.

3916. Изучение радиационной химии органических соединений. Уэмацу, Гото （有機放射線化學概觀. 植松卓史，後藤信行），有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, **15**, № 5, 251—265 (японск.)

3917. Действие рентгеновских лучей (200 *кв*) и γ-лучей (Co^{60}) на водные растворы солей четырехвалентного церия. Джонсон, Уэйсс (The action of X-rays (200 kV) and γ-rays (^{60}Co) on dilute aqueous solutions of ceric salts. Johnson G. R. A., Weiss J.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A240**, № 1221, 189—205 (англ.)

С целью изучения механизма радиолиза воды исследовано действие рентгеновских лучей (РЛ) 200 *кв* и γ-лучей (Co^{60}) на водн. р-ры Ce(4+). Выход Ce (3+), равный 3,15 ± 0,10 для РЛ и 2,45 ± 0,08 для γ-лучей, одинаков в обезгаженных р-рах и р-рах, насыщ. воздухом, и не зависит от конц-ии Ce(4+) $2\cdot10^{-5}$ — 10^{-3} *М*, от мощности дозы $0{,}6\cdot10^{17}$ — $2{,}4\cdot10^{17}$ *эв/мл* в 1 мин и от конц-ии H_2SO_4 (0,1—0,8 н.). Для доз, меньших $1{,}2\cdot10^{17}$ *эв/мл* значение *G*Ce(3+) для РЛ равно 5,7 ± 0,4. В присутствии HCOOH (I) *G*[Ce(3+)] для РЛ равен 8,5 ± 0,1 при конц-ии I 10^{-3} — $5\cdot10^{-2}$ *М* и 6,2 ± 0,1 при конц-ии I 10^{-4} *М*. Для γ-лучей в присутствии 10^{-2} *М* I *G*[Ce(3+)] составляет 8,15 ± 0,1. При действии РЛ на обезгаженные р-ры сульфата Ce (4+) $G(H_2)$ составляет 0,54 ± 0,03, а $G(O_2)$ 1,07 ± 0,5. Для γ-лучей эти выходы уменьшаются соответственно до 0,40 ± 0,02 и 0,84 ± 0,04. Насыщение р-ров водородом ведет к увеличению *G*[Ce(3+)] до 7,5 для доз $\sim 7{,}2\cdot10^{16}$ *эв/мл*. При облучении р-ров перхлората Ce(4+) в $HClO_4$ первоначальный высокий выход Ce(3+), связанный с разложением $HClO_4$, падает до 3,10. Применяя полученные данные и используя общепринятый механизм действия излучения на водн. р-ры Ce(4+), авторы рассчитали выходы H, OH, H_2, H_2O_2 при радиолизе воды. Для РЛ *G*(H) = 3,7, *G*(OH = 2,68, $G(H_2O_2)$ = 1,07, $G(H_2)$ = 0,57, для γ-лучей *G*(H) = 3,62, *G*(OH) = 2,85, $G(H_2O_2)$ = 0,84 и $G(H_2)$ = 0,40. Эти величины находятся в хорошем согласии с данными других авторов. Для объяснения полученных соотношений между выходами различных продуктов радиолиза воды авторы делают некоторые предположения о первичных процессах, протекающих при действии излучения на воду. Предложено выражать дозу при нанесении на график в единицах *эв/N*, где *N* — число Авогадро. Л. Рыбин

3918. Влияние «свободного пространства» при разложении твердых нитратов рентгеновскими лучами. Каннингем, Хил (Effect of «free space» in the decomposition of solid nitrates by X-rays. Cunningham J., Heal H. G.), Nature, 1957, **179**, № 4568, 1021—1022 (англ.)

Определены радиационно-хим. выходы $G(NO_2^-)$, образующегося при разложении безводн. нитратов Li, Ag, Na, Rb, Cs, K, Sr, Mg, Ba под действием рентгеновских лучей (44,5 *кв*, Be — окно). Установлена корреляция между величинами «свободного пространства» — разностью между объемом кристалла и объемом составляющих его ионов — и соответственными $G(NO_2^-)$. В случае KNO_3 увеличение $G(NO_2^-)$ при возрастании т-ры (52, 150, 200°) соответствует возрастанию «свободного пространства» при термич. расширении кристалла. Наличие корреляции показывает, что размеры «клетки» из окружающих ионов определяют относительные шансы хим. разложения возбужденного иона NO_3^- или его возвращения в основное состояние. И. Верещинский

3919. Действие ультразвуковых волн на углеводы. Эльпинер И. Е., Сокольская А. В. Биофизика, 1957, **2**, № 2, 225—233 (рез. англ.)

Исследовано действие ультразвука (частота 385 *кгц*, интенсивность 4—5 *вт/см²*) на водн. р-ры моно-, ди- и трисахаридов: арабинозы (I), глюкозы (II), сахарозы (III), мальтозы (IV) и раффинозы (V). После озвучивания щел. р-ров во всех случаях наблюдалось появление в УФ-спектре полосы поглощения с максим. 265 *mμ*. Тот же эффект наблюдается при нагревании в р-рах **I**, **II** и **IV**, но отсутствует в **III** и **V**. Во всех р-рах (как щелочных, так и кислых) указанных выше соединений, а также многоатомных спиртов и глицерина при озвучивании возникают в-ва, обладающие восстанавливающими свойствами. При озвучивании щел. р-ров многоатомных спиртов и глицерина возникает максимум поглощения при 265 *mμ*. Предварительно озвученные кислые р-ры **III**, **V** и маннита, нейтрализованные и доведенные избытком щелочи до pH 13, при нагревании претерпевают такие же изменения, как р-ры **I**, **II** и **IV**. Предполагается, что, независимо от pH среды, в случае р-ров **III** и **V** ультразвуковые волны разрывают кислородные мостики с освобождением альдегидных групп, а многоатомные спирты при тех же условиях окисляются с образованием тех же групп. Дальнейшие изменения осуществляются как при озвучивании, так и при нагреве, если воздействие производится в щел. среде, в которой альдегидные группы находятся преимущественно в энольной форме. Б. Кудрявцев

3920. О процессе галоидирования углей под действием ультразвуковых волн. Лосев Б. И., Эльпинер И. Е., Мельникова А. Н., Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 2, 372—374

Экспериментально исследовано влияние озвучивания (частота ультразвука 380 *кгц*, интенсивность 8 *вт/см²*) на жидкофазное бромирование и парофазное хлорирование углей. Под действием ультразвука бромирование протекает в 160 раз, а хлорирование в 2,5 раза быстрее, чем в тех же условиях без озвучивания. Б. Кудрявцев

См. также: Фотохимия 4492. Реакция под действием ультразвука 3852

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *М. Д. Сурова*

3921. Интерпретация результатов измерений эффекта Сорэ в водных растворах электролитов по методу Таннера. Чапман, Террелл, Вильсон (The interpretation of soret-effect measurements on aqueous electrolyte solutionos by the tanner method. Chapman J., Tyrrell H. J. V., Wilson P. J.), J. Chem. Soc. 1957, May, 2135—2142 (англ.)

Обсуждена теория и источники возможных ошибок в определении коэф. Сорэ ($S = D'/D$; D' — коэф. термодиффузии, D — коэф. диффузии) для водн. р-ров электролитов прямым наблюдением термодиффузии (T) оптич. методом Таннера (Tanner, Trans. Faraday Soc., 1927, **23**, 75; РЖХим, 1954, 42768) по изменению показателя преломления р-ра в направлении градиента т-ры. Этим методом проведены новые прецизионные измерения *T* в водн. р-рах $NaNO_3$, KNO_3, NH_4NO_3, $AgNO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, LiOH, KBr, KJ, $N(CH_3)_4Br$, $N(C_2H_5)_4Br$, йодистого и бромистого 1-этилхинолиния и $N(C_6H_5)(CH_3)_4Br$ при 25—30°. Экспериментально определенные значения градиента т-ры (τ) сопоставлены со значениями τ, вычисленными по Таннеру, и из вычисленных разными методами величин τ*S* рас-

считаны для этих солей коэф. *S, D* и теплота переноса по Хас (РЖХим, 1955, 273). На основе обсужденных данных авторы приходят к выводу, что оптич. метод Таннера дает заниженные значения *S* по двум причинам: 1) из-за более низких величин усредненных изменений конц-ий по сравнению с изменением в центре ячейки и 2) из-за возможной завышенной оценки градиента т-ры. И. Зайденман

3922. **Молекулярная гидродинамика. Диффузия молекул и ионов через жидкости. Стокс** (Molecular hydrodynamics: the diffusion of molecules and ions through liquids. Stokes R. H.), Austral. J. Sci., 1957, 19, № 3a, p35—p41 (англ.)

Проблемная лекция. Приведена точка зрения автора на связь между электропроводностью σ и вязкостью η р-ров электролитов. Автор полагает, что при загущении воды глицерином, раффинозой и т. д. σ — снижается не вследствие возрастания η среды. Уменьшение σ за счет уменьшения подвижности ионов и увеличение η суть параллельные эффекты, обусловленные одной общей причиной — внедрением больших посторонних молекул в водн. континуум. Колич. теория этого явления может быть создана, по мнению автора, с помощью простой электростатич. аналогии (расчет диэлектрич. постоянной суспензии). С. Френкель

3923. **Поглощение звука в электролитах. Вада** (電解質水溶液中の音の吸收. 和田八三久), 日本物理學會誌, Нихон буцури гаккайси, Proc. Phys. Soc., Japan, 1955, 10, № 11, 421—422 (японск.)

3924. **К теории ионных растворов Майера. Мирон** (Mayer's treatment of ionic solutions. Meeron Emmanuel), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 804—806 (англ.)

Дано небольшое видоизменение теории Майера (Mayer J. E., J. Chem. Phys., 1950, 18, 1426). Показано, что ур-ния для коэф. активности и осмотич. давления включают некоторые хорошо известные и табулированные функции. Суммированы бесконечные ряды интегралов, имеющиеся в ур-ниях Майера, что привело к интегралу, включающему дебай — хюккелевский потенциал средних сил. Рассмотрена допустимость применения для бинарных электролитов только одного параметра наибольшего сближения ионов. Показано, что это приближение обычно не вносит существенной ошибки, так как влияние на коэф. активности соответствующих параметров для ионов одинакового заряда мало. Л. Кришталик

3925. **Термодинамика растворов смешанных электролитов. Варма** (Thermodynamics of solutions of mixed electrolytes. Varma K. T. Rama), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 3, 183—188 (англ.)

Ур-ния Сривастава и Растоги (РЖХим, 1955, 42579) приведены в форме, пригодной для описания свойств р-ров смесей нелетучих электролитов (полностью диссоциированных и не имеющих общих ионов). Рассмотрены равновесные системы: неидеальный пар — конденсированная фаза (нелетучие электролиты); неидеальный пар — р-р (нелетучий электролит); неидеальный пар — твердая фаза (один электролит) — р-р (несколько нелетучих электролитов). Н. Хомутов

3926. **Тензиметрическое и термохимическое изучение водных растворов электролитов ($CoCl_2$, NH_4Cl, $NaCl$, $MgCl_2$). Купина Н. А.,** Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 40, 92—111

Измерены давления пара над р-рами $CoCl_2—H_2O$, $NaCl—H_2O$ и $NH_4Cl—H_2O$ при —6, +2, 18, 25 и 50° статистич. методом в широком интервале конц-ий, а также давление пара над р-ром $MgCl_2—H_2O$ при —6, +2 и 25°. Определены интегральные теплоты растворения и теплоемкости: при +2° для р-ра $NH_4Cl—H_2O$ (c = 0,04 до насыщ.), при —6° для $NH_4Cl—H_2O$ (c = 2,0 до насыщ.) и $CoCl_2—H_2O$ (c = 1,0 до насыщ.). Измерены плотности р-ров $CoCl_2$ в H_2O при —6, +2, 25 и 50°. Рассчитаны парц. молальные термодинамич. характеристики вышеприведенных р-ров. Показано, что отмеченное И. Ф. Яковлевым для р-ра NaCl в H_2O пересечение изотерм теплоемкости соли $\bar{c}_{p_2} = f(c)$ в области границы полной сольватации характерно и для р-ров, изученных автором. Изотерма уд. теплоемкости c_p для р-ров $CoCl_2$ при —6° в большей своей части расположена выше изотермы +2°, что, по мнению автора, связано с существованием в этом температурном интервале кристаллогидрата. А. Сирота

3927. **Объемы и теплоты смешения некоторых бинарных систем, содержащих бензилацетат. Мур, Стайан** (Volumes and heats of mixing of some binary systems containing benzyl acetate. Moore W. R., Styan G. E.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 12, 1556—1563 (англ.)

Измерены плотности и теплоты смешения ΔH смесей бензилацетата с ацетоном, пиридином, диоксаном, нитрометаном, анилином, хлороформом и *м*-крезолом при 25°. ΔH [*кал/моль*] измерена калориметрически. Из плотностей вычислены объемы смешения ΔV [*мл/моль*]. Полученные данные изображены графически в виде кривых $\Delta H — x$, $\Delta V — x$, где x — мол. доля. Для смесей бензилацетата с хлороформом, *м*-крезолом и диоксаном результаты выражены в виде ур-ний, связывающих величины ΔH и ΔV с x_1 и x_2. Для названных смесей при любой конц-ии $\Delta H < 0$ и $\Delta V < 0$. Для эквимолекулярных смесей, содержащих бензилацетат и одно из приведенных в-в ΔH и ΔV соответственно равны: ацетон +15; —0,43; пиридин +0,16; +0,02, нитрометан +0,67; +0,07; анилин —16; +0,02; хлороформ —295; —0,13, *м*-крезол —266; —0,12; диоксан —29,5; —0,05. Опытные данные обсуждены с точки зрения термодинамич. теории р-ров при учете взаимодействия полярных групп, содержащихся в молекулах компонентов смеси. Н. Е. Хомутов

3928. **К вопросу о коэффициентах активности для бинарных смесей неэлектролитов. Рукенштейн Е., Смигельский Д.,** Докл. АН СССР, 1956, 111, № 6, 1282—1285

Путем применения ур-ния ван-Лаара для коэфф. активности γ бинарных смесей неэлектролитов и ур-ния Гиббса — Дюгема выведены новые ур-ния, выражающие зависимость γ от состава. Предложенные ур-ния содержат эмпирич. постоянные. Авторы показали, что полученные ими ур-ния описывают опытные данные для систем метилэтилацетон — *н*-гептан; 2-метил-3-бутин-2-ол — вода; 3-гидрокси-3-метил-2-бутанон — вода, лучше чем ур-ния ван-Лаара. Н. Хомутов

3929. **Соотношения между коэффициентами активности и кристаллическими радиусами щелочных и щелочноземельных металлов, в частности для бериллия. Отаки** (Relations between activity coefficients and crystal radii of alkali and alkaline earth metals with special reference to beryllium. Ohtaki Hitoshi) Naturwissenschaften, 1957, 44, № 15, 417 (англ.)

Для хлоридов, бромидов, йодидов, ацетатов щел. металлов, а также для хлоридов, бромидов, йодидов и нитратов щел.-зем. металлов установлена линейная зависимость между коэф. активности в водн. р-рах разной конц-ии и кристаллич. радиусами металлов. Методом экстраполяции вычислены коэф. активности хлорида Be, соответственно равные для 0,1; 0,2; 0,3 *M* р-ров 0,60; 0,56; 0,55. Н. Хомутов

3930. **Коэффициент активности азотной кислоты — частично ионизированного 1,1—1 электролита. МакКей** (The activity coefficient of nitric acid, a partially ionized 1 : 1-electrolyte. McKay H. A. C.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 12, 1568—1573 (англ.)

Вычислены истинные ионные коэфф. активности f азотной к-ты вплоть до высоких конц-ий C из стехиометрич. коэф. активности и величины степени диссоциации термодинамич. методом с применением ур-ния Сеченова. Вид кривой $f-C$ для азотной к-ты аналогичен зависимостям $f-C$ для полностью диссоциированных электролитов типа 1—1 вплоть до $C = 8$. В расчетах применялось значение константы диссоциации азотной к-ты $K = 23,5$. Н. Хомутов

3931. Исследования электропроводности органометаллических хлоридов элементов группы IVB и хлористого водорода в N,N-диметилформамиде. Некоторые наблюдения, относящиеся к очистке растворителя. Томас, Рохов (Conductance studies of organometallic chlorides of group IVB and of hydrogen chloride in N,N-dimethylformamide. Some observations about the purification of the solvent. Thomas Alvin B., Rochow Eugene G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 8, 1843—1848 (англ.)

В развитие исследований N,N-диметилформамида (I) как ионизирующего р-рителя (РЖХим, 1957, 22401) определена проводимость р-ров HCl, трифенилхлорметана (II), трифенилхлорсилана (III) и органометаллич. галогенидов Ge, Sn и Pb. Установлено, что наблюдаемая электропроводность р-ров **II**, **III** и органометаллич. галогенидов обусловлена образованием в р-ре свободной HCl за счет сольволиза, в большей мере за счет гидролиза примесью воды, присутствующей в **I**, несмотря на различные методы очистки (подробно описано несколько способов очистки **I**). Исследованные в-ва не являются электролитами в данном р-рителе. Критерием наличия ионизации растворенных в-в является подчинение закону разведения Оствальда. Обсужден механизм замедленной электромиграции катиона H^+ в среде **I**. В. Анохин

3932. Растворители с высокой диэлектрической постоянной. V. Предельные ионные эквивалентные электропроводности в N-метилацетамиде при 40°. Досон, Уилхойт, Холмс, Серс (Solvents having high dielectric constants. V. Limiting ionic equivalent conductances in N-methylacetamide at 40°. Dawson Lyle R., Wilhoit Eugene D., Holmes Richard R., Sears Paul G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3004—3006 (англ.)

Определена при $40,00 \pm 0,02°$ электропроводность 20 одно-одновалентных электролитов в N-метилатеамиде (I) ($D = 165,5$) в интервале конц-ии 10^{-4}—$1,65 \cdot 10^{-2}$ н. Предельные эквивалентные электропроводности (ЭЭ) найдены графически из ур-ния Шидловского. Из полученных результатов следует, что пикриновая к-та, HCl и изученные соли в разб. р-рах в **I** полностью диссоциированы; в этом отношении **I**, в противоположность изомерному ему диметилформамиду, проявляет как р-ритель нивелирующее действие на свойства к-т и солей аммония. Исходя из предположения о равенстве ЭЭ ионов октадецилтриметиламмония и октадецилсульфата (Thompson W. E., Kraus C. A., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 1016), вычислены предельные ионные ЭЭ 18 катионов и 10 анионов в I; полученные результаты хорошо согласуются с данными, вычисленными в предположении равенства ЭЭ ионов триметилфениламмония и бензолсульфоната. Отмечено согласие полученных результатов с данными предыдущих сообщений (часть II РЖХим, 1956, 9438; часть IV, РЖХим, 1957, 500). В. Рабинович

3933. Характеристическая вязкость водных растворов небольших молекул. Эдуард (The intrinsic viscosities of aqueous solutions of small molecules. Edward J. T.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 6, 571—573 (англ.)

Фактор гидратации молекул (H) рассчитан для 12 органич. соединений по ур-нию $[\eta] = \lim_{c \to 0} \eta/c = \alpha_0 NVH/100\,M$, где $[\eta]$ — характеристич. вязкость, α_0 — фактор формы, N — число Авогадро, V — объем молекулы, M — мол. вес. Необходимые для расчета α соотношения осей эллипсоидов, определенные из атомных моделей (Hartley G. S. и др., Trans. Faraday. Soc., 1952, 48, 847, 854) варьировались в интервале 1,0—2,23. Полученные из вискозиметрич. данных H_η хорошо совпадают с H_D, рассчитанными на основе литературных данных для коэф. диффузии D по ф-ле $D = (kT/5\pi\eta_0)(f_0/f)(4\pi/3VH)^{1/3}$, где η_0 — вязкость воды f_0/f — фрикционное соотношение — поправка на несферич. форму молекул. Б. Шахкельдян

3934. Изучение вязкости неводных растворов миристата и пальмитата магния. Бозе, Диксит (A study of viscosity of non-aqueous solutions of magnesium myristate and palmitate. Bose A. N., Dixit Virendra K.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 206, № 5-6, 414—417 (англ.)

Измерение вязкости (η) р-ров миристата (I) и пальмитата (II) Mg в бензоле, толуоле, *о*-, *м*- и *п*-ксилолах, бутаноле-1,3-метилбутаноле-1, гексаноле-1 и октаноле-2 показало, что при 50—60° (для бензола 40—50°) справедливо ур-ние Аррениуса $\eta = A\exp(E/RT)$. Значение $E/R = K$ мало изменяется с конц-ией, но зависит от вида р-рителя. Для углеводородных р-ров $K = 950$—1270, для спиртовых $K = 2300$—3200. Эти значения близки к полученным ранее при изучении $\eta = f(T)$ р-ров каприата (III) и лаурата (IV) Mg и чистых р-рителей. Относительные вязкости (η/η_0) р-ров **I**, **II**, **III** и **IV** при конц-ии 1—2% практически одинаковы, что объясняется агрегацией мицелл в р-рах низших мыл и снижением ее в р-рах высших. Последнее подтверждается также независимостью η/η_0 от т-ры (50—70°) для **I** и **II**. Изучение зависимости $\eta = f(C)$, где C — конц-ия, показало, что, в отличие от р-ров **III** и **IV**, для **I** и **II** C/η(уд).$= f(C)$ нелинейно, что вероятно связано с изменением размеров мицелл при росте C. Б. Шахкельдян

3935. Общее исследование протолитического равновесия. II. Химическое равновесие в водном растворе смеси кислот и оснований. Кехиаиан (Studiul general al echilibrului protolitic. Nota II. Echilibrul chimic în soluţia apoasă a unui amestec de acizi şi de baze. Kehiaian Henry V.), Studii şi cercetări chim., 1957, 5, № 1, 35—49 (рум.; рез. русск., франц.)

Исследовано ур-ние хим. равновесия и его применение к р-рам к-т, оснований и амфотерных в-в (протолитов). Рассмотрен случай водн. р-ров, образованных смесью многоосновных к-т и многоосновных оснований. Полученное ур-ние является обобщением ур-ния, полученного ранее (часть I, РЖХим, 1956, 32081). Из резюме автора

3936. О составе борных кислот и щелочных боратов в водных растворах. I. Приложение к общему исследованию протолитического равновесия. Кехиаиан (Asupra constituţiei acizilor borici şi a boraţilor alcalini în soluţii apoase. Nota I. O aplicaţie la studiul general al echilibrului protolitic. Kehiaian Henry V.), Studii şi cercetări chim., 1957, 5, № 1, 51—77 (рум.; рез. русск., франц.)

Приведены ф-лы для расчета состава частично нейтрализованных р-ров борной к-ты, в частности р-ров буры. С помощью ур-ний протолитич. равновесия доказывается, что гипотеза образования четырехборной к-ты $H_2B_4O_7$, находящейся в равновесии с H_3BO_3, подтверждает ненормальные значения pH конц. и нейтр. р-ров борной к-ты. Показано, что точки замерзания, вычисленные в предположении образования $H_2B_4O_7$, совпадают довольно точно со значениями, найденными экспериментально. Для расчета использованы данные, полученные разными исследователями. Отмечено, что из полученных результатов не следует существования

наряду с четырехборной к-той другой многоборной к-ты. Из резюме автора

3937. **Летучесть водных растворов борной кислоты. Гропшиану, Мурэреску** (Volatilitatea solutiilor apoase de acid boric. Cropsianu Z., Murarescu M.), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR. Baza Timişoara. Ser. ştiinţe chim., 1956, **3**, № 3-4, 67—73 (рум.; рез. русск., франц.)

Определены летучести водн. р-ров борной к-ты при общем давл. 750, 600, 450 и 300 *мм* рт. ст. Результаты согласованы с помощью закона Рау. Полученные данные указывают, что борная к-та слаболетуча и что ее летучесть находится в прямой зависимости от конц-ии до среднего состава 25 вес.%. При высоких конц-иях летучесть растет немного. Отмечено, что завышенные результаты других авторов обусловлены тем, что борная к-та легко улетучивается при кипячении. Из резюме авторов

3938. **Шкала кислотности H_0 в водной хлорной кислоте. Боннер, Локхарт** (The H_0 acidity scale in aqueous perchloric acid. Bonner T. G., Lockhart J. C.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2840—2841 (англ.)

Некоторые индикаторы, стабильные в конц. H_2SO_4, разлагаются в р-рах хлорной кислоты (I), вследствие чего функция H_0 была ранее измерена лишь для р-ров, содержащих $\leqslant 64\%$ I. Стабильность индикатора 2,4-динитро-1-нафтиламина в р-рах I вплоть до 72% I позволила измерить H_0 в этой области конц-ий. Проверены также данные по ионизации 2,4-динитроанилина в области конц-ий I 49,6—62,2%. Для 71,3% I $H_0 = -8{,}46$. А. Гельбштейн

3939. **Электростатические эффекты в основном и возбужденных состояниях мезомерных молекул. Гроб, Кайзер, Ренк** (Electrostatic effects in the ground and excited states of mesomeric molecules. Grob C. A., Kaiser A., Renk E.), Chemistry and Industry, 1957, № 19, 598—599 (англ.)

Измерены константы основности хинуклидина (I), дегидрохинуклидина (II) и их производных (R — H, C_6H_5, *n*-$(CH_3)_2NC_6H_5$, $CONH_2$, CO_2CH_3 и CN). Разность p*K* для соответствующих соединений рядов I и II после учета индуктивного эффекта, вносимого двойной связью, отнесена к электростатич. эффекту, обусловленному диполярным характером мезомерных основных состояний в соединениях ряда II. Найдено, что ΔpK для R — C_6H_5 равна нулю, т. е. конфигурация стирола в основном состоянии неполярна. Для остальных R разность ΔpK имеет заметную величину, знак которой для разных R находится в соответствии с предсказаниями электронной теории. Изучение УФ-спектров поглощения солей соединений обоих рядов показало, что 1) возбужденное состояние системы стирола неполярно, поскольку полоса поглощения соли соответствующего соединения ряда I расположена при той же длине волны; 2) в тех случаях, когда наличие положительного заряда на атоме N в солях соединений ряда II способствует стабилизации полярной структуры, в спектрах наблюдается гипсохромный или батохромный эффект в зависимости от знака заряда на атоме C двойной связи, расположенном рядом с атомом N. В. Алексанян

3940. **Система $H_2SO_4 - HNO_3$. Свинарский, Дембинский** (O ukladzie $H_2SO_4 - HNO_3$. Swinarski Antoni, Dembinski Wojciech), Roczn. chem., 1956, **30**, № 3, 709—722 (польск.; рез. англ.)

Приведен обзор возможных соединений в системе $H_2SO_4 - HNO_3$. Измерены вязкость исследуемой смеси в зависимости от процентного состава, и ее электропроводность. На кривой вязкости наблюдается четкий максимум для 20 мол.% HNO_3. На кривой электропроводности наблюдаются максимумы для 9 мол.% HNO_3 и для 80 мол%. На основании полученных данных авторы считают, что при 0—9% HNO_3 происходит полная ионизация азотной к-ты на ионы H_3O^+ и NO_2^+. Отмечено, что с ростом конц-ии HNO_3 снижается кислотность среды, вследствие чего возможно образование двуположительных ионов $H_3NO_3^{2+}$. Уменьшение кислотности среды, вызванное дальнейшим прибавлением HNO_3, приводит к превращению иона $H_3NO_3^{2+}$ в ион $H_2NO_3^+$ и дальше — в ион $NO_2^+ \cdot H_2O$. При этом возможна кислотная ионизация азотной к-ты на ионы H^+ и NO_3^-. H. Wróblowa

3941. **Изопиестическое исследование водных растворов перхлората трехвалентного галлия. Паттерсон, Тири** (Isopiestic studies on aqueous gallium (III) perchlorate solutions. Patterson C. S., Tyree S. Y., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 8, 1821—1826 (англ.)

Для изучения природы частиц в водн. р-рах $Ga(ClO_4)_3$ измерены методом уравновешивания со стандартными р-рами KCl или $CaCl_2$ (РЖХим, 1957, 26278) относительные упругости пара р-ров в пределах 0,1—1,2 *Мл* при различных *r* — отношение кол-ва добавленной щелочи к кол-ву катиона Ga^{3+} (в пределах 0—2,5 моля OH^-: 1 моль Ga^{3+}). Результаты рассмотрены с точки зрения механизма ступенчатой полимеризации и образования нерастворимой формы гидроокиси Ga. Степень полимеризации определена экстраполяцией опытных данных к нулевой конц-ии; результаты представлены графически. Полимерным ионам приписывается общая ф-ла $Ga_n O_{rn/2}^{(3-r)n+}$ и сделан вывод, что полимеризация осуществляется кислородными мостиками, подобно тому, как это установлено Граннером и Силленом при гидролизе солей Bi(3+) (Granner F., Sillen L. G., Acta chem. scand., 1947, **1**, 631). В. А.

3942. **Взаимодействие бромида алюминия с олефинами и бензолом. Фэрбратер, Филд** (The interaction of aluminium bromide with olefins and with benzene. Fairbrother Fred, Field Kenneth), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2614—2619 (англ.)

Проведены измерения давлений пара над р-рами бромида алюминия (I) в *цис-транс*-пентене-2 (II) и чистом *цис*-пентене-2 (III). Из измерений мол. веса по понижению давления следует, что в конц. р-рах олефинов I представляет собой слабо сольватированный димер, Al_2Br_6 (IV), который подвергается частичной диссоциации при разбавлении. При 0° I с II и III не образуют твердого комплекса, а из конц. р-ров выделяется кристаллический IV. Твердый комплекс также не образуется и с другими изученными олефинами: циклогексеном, триметилэтиленом, циклопентадиеном и диизобутеном. Однако при концентрировании бензольных р-ров I выделяется определенный сольват состава $Al_2Br_6 \cdot 2C_6H_6$ или $AlBr_3 \cdot C_6H_6$, кристаллич. решетка которого совершенно отлична от решетки I. Для некоторых р-ров измерены УФ-спектры поглощения. Р-р I в C_6H_6 (V) в отличие от чистого V сильно поглощает около 2800 А. Это поглощение не подчиняется закону Бера, и молярная экстинкция увеличивается при разбавлении приблизительно линейно с конц-ией. Это соответствует тому, что в конц. бензольных р-рах I присутствует в виде слабо сольватированного димера IV, диссоциирующего при разбавлении. Спектры р-ров I в II и III показывают аналогичную картину, только наблюдаемый край поглощения несколько смещен в коротковолновую часть спектра (2700 А). Е. Шусторович

3943. **Спектрофотометрическое исследование комплексных ионов бромида индия. Бернс, Хьюм** (A spectrophotometric study of the indium-bromide complex ions. Burns Eugene A., Hume David N.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 11, 2704—2711 (англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения водн. р-ров бромида индия при ионной силе $\mu = 4{,}00$ и т-ре $21{,}7 \pm 0{,}6°$. Полученные результаты хорошо согласуются с гипотезой о существовании в р-ре ионов $InBr^{2+}$, $InBr_2^+$, $InBr_3$ и $InBr_4^-$. Методами, описанными ранее (McConnell H., Davidson N., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 3164; Kingery W. D., Hume D. N., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 2393), вычислены константы образования этих ионов, которые соответственно равны 120; 19; 4 и 7. В. Рабинович

3944. **Константы ионизации и спектрофотометрическое изучение ИК- и УФ-областей спектра метил производных пирролидинкарбоновых кислот. Скрокко, Николаус** (Costanti di ionizzazione acida e comportamento spettrofotometrico nell' I. R. e nell' U. V. di acidi c-metil-pirrolici. Scrocco Marisa, Nicolaus Rodolfo), Atti. Accad. naz. Lincei. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1957, **22**, № 3, 311—317 (итал.)

Исследовались в УФ- и ИК-областях спектра метилпроизводные α- и β-пирролидинкарбоновых к-т. В УФ-области обнаружен один максимум поглощения в ИК — два. Константа ионизации р*Ka* определялась потенциометрически; как для α-, так и β- к-т р*Ka* зависит от расположения CH_3-группы. На основании полученных данных сделан вывод, что отрицательный заряд в молекуле расположен у карбоксильной группы и вызван ионизацией последней. Положительный заряд мигрирует и его положение обусловлено положением CH_3-группы. Приведены структурные ф-лы исследованных в-в. В. Мухин

3945. **О взаимодействии водных растворов $Be(NO_3)_2$ с некоторыми органическими кислотами.织 Танаев И. В., Щеглова Е. П.,** Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 6, 1365—1373

Измерены pH смесей р-ров $Be(NO_3)_2$ (I) и органич. к-т при постоянной суммарной молярности и переменных отношениях I: к-та. Характер отклонения конц-ии H^+ от аддитивности указывает, что взаимодействие ионов Be^{2+} в кислой среде с исследованными к-тами незначительно и не идет далее образования средних или кислых солей. Взаимодействие ослабляется в следующем ряду к-т: щавелевая = малоновая > салициловая > малеиновая-лимонная > винная > янтарная > > молочная. Резкое различие растворимости CaC_2O_4 в р-рах I и в р-рах $Al(NO_3)_3$ может быть использовано для определения Al в присутствии Be. И. Рысс

3946. **Коэффициент распределения фенола между водой и бутилацетатом. Рёк, Роте** (Der Verteilungskoeffizient von Phenol zwischen Wasser und Butylazetat. Röck H., Rothe R.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **12**, № 1-2, 47—51 (нем.)

Из измеренных при 20, 40 и 60° равновесных конц-ий фенола, а также по давлению пара в бинарных системах вода — фенол и бутилацетат — фенол при 60 и 82,5° определен коэф. распределения *K* фенола между водой и бутилацетатом. Из полученных данных вычислен коэф. активности фенола. Коэф. активности при 20 и 40° определялся экстраполяцией. Найденные двумя методами значения *K* различаются на 20%. Расхождение, по мнению авторов, объясняется тем, что при измерениях *K* косвенным методом не учитывалась взаимная растворимость воды и бутилацетата, и каждая из фаз рассматривалась как бинарная система. А. Сирота

3947. **Растворимость пирофосфата серебра в щелочных пирофосфатах. Басинский, Конечна** (Rozpuszczalność pirofosforanu srebrowego w pirofosforanach alkalicznych. Basiński Antoni, Koneczna Maria), Roczn. chem., 1956, **30**, № 4, 1077—1082 (польск.; рез. англ.)

Исследована растворимость $Ag_4P_2O_7$ (I) в р-ре $Na_4P_2O_7$ (II) разной конц-ии при 20, 30, 40, 50 и 60°. Обнаружено, что растворимость растет с конц-ией II. С увеличением т-ры до 50° растворимость I в р-рах II возрастает, затем уменьшается. Установлено, что растворимость I в р-рах $K_4P_2O_7$ значительно больше, чем в эквимолярных р-рах II. H. Wróblowa

3948. **Сульфатные комплексы Sn(4+). Брубейкер** (Sulfate complexes of tin (IV). Brubaker Carl H., Jr), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 5, 696—697 (англ.)

Проведено исправление расчетов, основанных на измерении зависимости УФ-спектра р-ров Sn (4+) от конц-ии H_2SO_4 (РЖХим, 1956, 39160) с учетом, что в р-ре содержится не SnO^{2+}, а $SnSO_4^{2+}$ (I) (РЖХим, 1956, 57629) и что ранее использованные данные о диссоциации H_2SO_4 были неточны. Константа равновесия р-ции $I + SO_4^{2-} \rightleftarrows Sn(SO_4)_2$ (II) равна $1{,}9 \cdot 10^2$. Вторая стадия процесса описывается ур-нием $II + H_2SO_4 = H_2Sn(SO_4)_3$. И. Рысс

3949 Д. **Сжимаемость нитратов и хлоридов некоторых редких земель в водном растворе. Аткинсон** (Compressibilities of some rare earth nitrates and chlorides in aqueous solution. Atkinson Gordon. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1956) (англ.)

См. также: Растворимость 3817, 3819, 3821, 3823—3826, 3830, 4083. Термодинамика р-ров 3835. Термохимия р-ров 3757. Диффузия 3474, 3714. Структура и исслед. состояния веществ в р-рах 3516—3519, 3522, 3525, 3555, 3829, 3908, 3919, 4076. Растворы электролитов 3828. Кислотно-основные равновесия 3853. Гидролиз 3854. Твердые р-ры 3660, 3801. Расплавы 3729, 3815, 3974

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин, В. В. Лосев*

3950. **К теории эффекта напряженности поля у сильных электролитов. Фалькенхаген, Ульбрихт** (Zur Theorie des Feldstärkeeffektes starker Elektrolyte. Falkenhagen H., Ulbricht H.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 9, 277 (нем.)

При помощи теории Дебая — Хюккеля — Онзагера выведено новое выражение для вычисления коэф. *A* в ур-нии Вина $\Delta\Lambda = (\Lambda_E - \Lambda_{E=0})/\lambda_{E=0} = AE^2 - BE^4 + \ldots$, где *E* — напряженность поля. Вычисленные величины $\Delta\Lambda$ с использованием нового значения *A* для 0,00156 н. $Ba_2[Fe(CN)_6]$ при 18° хорошо согласуются с опытными вплоть до $E = 9$ *кв/см*. Н. Хомутов

3951. **Протонные перескоки и электрическое поведение льда и растворов лед-NH_4F. Заром** (Proton jumps and the electrical behavior of ice and ice-NH_4F solutions. Zaromb Sol), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 350—356 (англ.)

Развиты представления о механизме диэлектрич. релаксации (вращение диполей) во льду и в р-рах NH_4F во льду, в основе которых лежит предположение об образовании «дефектов Бьеррума» (Bjerrum N., Kgl. Danske Videnskab. Selskab., Mat.-fys. Medd., 1951, **27**, № 1) путем перескоков протонов от одной молекулы воды к другой в чистом льду и между вторичными соседями ионной пары $F^- — H_2O — NH_4^+$ в твердом р-ре лед-NH_4F. Показано, что с помощью этих представлений можно объяснить более низкие значения электропроводности льда по сравнению с водой при 0° и существование высоких конц-ий «дефектов Бьеррума» в чистом льду, а также некоторые свойства р-ров лед-NH_4F. Н. Хомутов

3952. **Замечания о некоторых измерениях чисел переноса. Форланд, Крог-Му** (A remark on some

measurements of transference numbers. Forland T., Krogh-Moe J.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 4, 511 (англ.)

Определение чисел переноса (ЧП) по Гитторфу требует наличия в-ва (напр., воды), которое предполагается неподвижным относительно электродов. Поэтому нельзя определить ЧП в расплавленном NaCl (РЖХим, 1957, 44047). В смеси расплавленных NaCl и KCl определяется только отношение ЧП Na^+ и K^+. Аналогичным образом, водн. р-р NaOH можно рассматривать как состоящий только из ионов Na^+, H^+ и OH^-, так что определение по Гитторфу дает лишь отношение ЧП Na^+ и H^+. Аналогичные соображения применимы для интерпретации своеобразного поведения р-ра NaF в безводной HF (РЖХим, 1957, 44165). Л. Кришталик

3953. Электропроводность высококонцентрированных растворов уксуснокислого натрия. (Сообщение 3). Кобус Г. Л., Тр. Одесск. гидрометеорол. ин-та, 1957, вып. 11, 29—34

Измерена уд. электропроводность водн. р-ров $CH_3CO_2Na \cdot 3H_2O$ (15—100 вес.%) при 10—90°. Изотермы $\varkappa$ и Λ имеют вид, обычный для конц. р-ров солей, однако изменение Λ с т-рой меньше обычного, что объясняется дегидратацией соли при повышении т-ры. Сообщение 2 см. РЖХим, 1957, 26292.

А. Городецкая

3954. Электропроводность расплавленных сульфидов, шлаков и шпейсов. Кнакке, Штрезе (Die elektrische Leitfähigkeit von geschmolzenen Sulfiden, Schlacken und Speisen. Knacke O., Strese G.), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1957, 10, № 5, 207—212 (нем.)

Измерялась электропроводность ($\varkappa$) Cu_2S, Sb_2S_3, многокомпонентных шлаков и Cu-Ni-шпейсов мостиком постоянного тока (Томпсона) и электронным мостиком. Для Cu_2S при 1100—1480° зависимость $\varkappa$ от T выражается прямой, отвечающей ур-нию $\lg \varkappa = 3{,}556 - (3110/T)$, и изменяется от 25 до 97 $ом^{-1}\,см^{-1}$. Для Sb_2S_3 в интервале 555—904° $\lg \varkappa = 5{,}403 - (7200/T)$ и $\varkappa$ изменяется от 0,0005 до 2,6 $ом^{-1}\,см^{-1}$. Для многокомпонентного шлака, содержащего (в %) 19 Zn, 33,13 FeO, 17,36 SiO_2, 1,92 Pb, 0,98 Cu, 3,67 S, 7,08 CaO, 4,17 BaO, 4,37 Al_2O_3, 1,12 MgO и 0,82 Mn, при 1000—1435° $\varkappa$ изменяется от 0,0005 до 0,01 $ом^{-1}\,см^{-1}$ по ур-нию $\lg \varkappa = 1{,}596 - (6350/T)$. Cu-Ni-шпейс, содержащий (в %) 39,1 Cu, 10,7 Ni, 15,2 Pb, 17,5, As, 13,7 Sb, 0,8 Fe, 0,1 Co, не подчиняется ур-нию Аррениуса, а зависимость ($\varkappa$, t) выражается параболой. Б. Лепинских

3955. Электроды и потенциалы сравнения. Милаццо (Elettrodi e potenziali di riferimento. Milazzo Giulio), Rend. ist. super. sanità, 1957, 20, № 4, 379—396 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Обзор.

3956. Температурный эффект в полуэлементах. Бонне (The temperature effect in half-cells. Bonnemay M.), Proc. Meet. Internat. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955, 68—76, Discuss., 77—78 (англ.)

Из измерений э. д. с. ΔE элемента, состоящего из двух одинаковых электродов, погруженных в одинаковые р-ры и находящихся при разных т-рах, определены кажущиеся темп. коэф. $\gamma = dE/dT$ электродных потенциалов E водородного, кадмиевого, цинкового, а также амальгамированных медного и кадмиевого электродов в р-рах различного состава. Для некоторых электродов приведены линейные зависимости (ΔE, ΔT). Введение в р-р постороннего электролита изменяет величину γ. При помощи методов термодинамики обратимых и необратимых процессов количественно оценены темп. коэф. потенциалов на границах одинаковых р-ров электролита, имеющих разные т-ры. Эти величины оказались $< 10^{-6}$ *в/град* и поэтому автор считает, что γ_m могут рассматриваться как приближенные значения истинных темп. коэф. *E*. Н. Хомутов

3957. Об асимметрическом потенциале стеклянного электрода. Сообщение II. Иовшиц В. И., Уч. зап. ЛГУ, 1957, № 211, 140—146

Исследованы асимметрич. потенциалы (АП) стеклянных электродов. Подтверждена отмеченная ранее (сообщение I РЖХим, 1954, 32159) инверсия знака АП при переходе от кислых (0,1 н. HCl) к щел. р-рам (0,1 н. NaOH). При переходе от кислых р-ров к р-ру $Ba(OH)_2$ инверсия знака АП не наблюдается. Показано, что АП сильно зависит от времени, протекшего с момента замены р-ра. При перемене р-ра АП больше в тех областях, где наблюдаются большие отклонения от водородной функции. М. Шульц

3958. Поведение стеклянного электрода в растворах перекиси водорода. Кольчинский, Рот, Шанли (The behavior of the glass electrode in hydrogen peroxide solutions. Kolczynski J. R., Roth E. M., Shanley E. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 3, 531—533 (англ.)

Стеклянные электроды (СЭ) ведут себя в водн. р-рах H_2O_2 (0—100%), как обратимый H_2-электрод. Кажущиеся низкие значения pH, наблюдаемые в исследованных р-рах, обусловлены сдвигом равновесного потенциала электродной системы; предложен метод расчета поправки на этот сдвиг. По эксперим. данным рассчитано ионное произведение р-ров H_2O-H_2O_2. Отмечается, что H_2O_2 сильнее диссоциирует, чем вода, но меньше, чем ее водн. р-ры. Показано, что эксперим. данные не согласуются с ур-нием Дола и высказано предположение о влиянии изменения энергии сольватации протона в исследованных р-рах на поведение СЭ.

М. Шульц

3959. К вопросу о распределении плотности тока и потенциала на электродах с неоднородной поверхностью. I. Дросбах, Мегле (Zur Kenntnis der Stromdichte- und Potentialverteilung bei Elektroden mit inhomogener Oberfläche. I. Drossbach P., Meggle R.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 3, 415—423 (нем.)

Аналитически рассмотрено распределение потенциала и плотности тока i при электролитич. осаждении металлов при двух схемах неоднородного катода: 1) чередующиеся полосы более положительного и менее положительного металлов и 2) полоса положительного металла, включенная в бесконечную поверхность более отрицательного металла. В расчет вводятся нулевые потенциалы (НП) на обоих участках, электропроводности р-ра и обоих металлов, контактный потенциал и «характеристическая длина» L (по Вагнеру): $L = \sigma\partial\eta/\partial i$, где σ — уд. электропроводность р-ра, $\partial\eta/\partial i$ — поляризуемость участка электрода. Показано, что при близких значениях L_1 и L_2 для обоих участков i повышена на участке с более высоким НП и понижена на участке с низким НП (особенно у границы раздела участков). Но если L_1 на более положительном участке значительно больше, чем L_2 на менее положительном, то создается повышенная i на участке с низким НП, особенно вблизи границы раздела участков. Если участок с высоким НП включен в бесконечный электрод с низким НП (схема 2), но L_1 на этом участке значительно больше, чем L_2 на основном электроде, то ток через такой участок практически проходить не будет. В. Машовец

3960. Распределение плотности тока в электролизерах при наличии естественной конвекции. Вагнер (Current distribution in galvanic cells involving natural convection. Wagner Carl), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 2, 129—131 (англ.)

В меднорафинировочной ванне возникает движение р-ра у катода вверх, у анода вниз, вследствие измене-

ния конц-ий Cu^{2+}. Из аналогии законов тепло- и массопередачи выведены ур-ния распределения конц-ии Cu^{2+} в приэлектродных слоях и изменения конц. поляризации по высоте электродов. Отсюда рассчитано распределение плотности тока по высоте и показано, что в условиях технич. электролиза ток распределен практически равномерно, так как роль конц. поляризации пренебрежимо мала по сравнению с омич. сопротивлением слоя р-ра. В. Машовец

3961. Применимость кинетического уравнения Аррениуса к электролизу при малых величинах поляризации. Памфилов А. В., Цинман А. И., Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 2, 168—173

Методом поляризационных кривых в интервале **20—80°** изучалось катодное осаждение Pb из р-ров 0,1 *M* $Pb(NO_3)_2$ и 0,01 *M* $Pb(CH_3COO)_2 + 0,02$ *M* CH_3COOH, а также измерены уд. электропроводности $\varkappa$ этих р-ров. Зависимости плотности тока i от катодной поляризации ΔE, являются линейными при постоянной т-ре; значения $(\partial i/\partial \Delta E)$ возрастают линейно с возрастанием T от 20 до 80°. Зависимости $(\lg i, 1/T)$ (при постоянных ΔE), полученные описанным ранее методом (Горбачев С. В., Старостенко Е. П., Ж. физ. химии, 1952, **26**, 624), а также зависимости $(\lg \varkappa, 1/T)$ описываются двумя пересекающимися прямыми. Вычисленные эффективные энергии активации электродного процесса составляют 2,6—2,0 *ккал* (для верхней зоны т-р) и 3,8—3,3 *ккал* (для нижней зоны т-р). Величины энергий активаций электропроводности для тех же температурных зон составляют соответственно 2,5—2,6 и 3,2 *ккал*. Авторы считают природу поляризации для процессов осаждения Pb из исследованных р-ров концентрационной. Н. Хомутов

3962. Причины аномального хода зависимости скорости электроосаждения меди от температуры. Емельяненко Г. А., Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 2, 243—250

Описанным ранее (РЖХим, 1955, 19341) методом изучено влияние т-ры на скорость электроосаждения Cu из сернокислых р-ров. Наличие максимума на кривых $[\lg i, (1/T)]$ и снижение скорости электроосаждения при повышении т-ры свыше той, что соответствует максимуму, обусловлено не фазовой поляризацией (РЖХим, 1953, 8266), а образованием на поверхности электрода продуктов хим. р-ций на границе раздела металл — р-р, протекающих при изменении т-ры (образование окислов, гидратов окислов и основных солей металла), которые препятствуют электрохим. р-ции. С увеличением конц-ии H_2SO_4 кривые $[\lg i, (1/T)]$ постепенно выпрямляются, приближаясь к линейному ходу; при этом постепенно устраняются и заметные необратимые изменения на поверхности катода. З. Соловьева

3963. Структура электролитического серебра, осажденного на грани [110] серебра из комплексной йодистой ванны. Сетти (The structure of silver electrodeposited from a complex silver iodide bath on a silver (110) face. Setty T. H. V.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 4, B139—B143 (англ.)

В продолжение работы (РЖХим, 1956, 15383) изучена структура осадков Ag, полученных из комплексной йодистой ванны, методом электронной дифракции и оптич. микроскопии. Осаждение Ag производилось на электрополированную грань [110] монокристалла Ag при различных pH, т-рах и плотностях тока i. Показано, что при высокой т-ре осадок растет параллельно решетке подкладки, даже при высокой i. Интервал, в котором осадок растет с беспорядочной ориентацией, расширяется при снижении pH. Ag-осадки содержат некоторое кол-во включенного AgJ, что препятствует продолжению ориентированного роста Ag. З. Соловьева

3964. Определение внутренних напряжений в электролитических покрытиях по изгибу плоского катода. Поперека М. Я., Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 6, 720—725

Критически рассмотрен общепринятый метод расчета внутренних напряжений электролитич. осадков и обоснован новый метод расчета по изгибу плоского катода. Установлено, что изгиб катода происходит не по дуге окружности, а по куб. параболе. Теоретически выведена ф-ла для расчета начальных напряжений в покрытии, эксперим. проверка которой дала хорошие результаты. З. Соловьева

3965. Изучение состояния поляризуемых катодов в области водородного перенапряжения по кривым спада потенциала. Бакуменко Т. Т., Полторак О. М., Кобозев Н. И., Сб. тр. Укр. н.-и. ин-та полигр. пром-сти, 1956, **4**, 135—155

Изучались спады потенциалов после выключения поляризующего тока на катодах из чистых W, Mo, Ta, Pt, Cu, Pd, Fe, Hg, Pb, Sn и на отравленных сулемой Pt, Pd, Fe в р-рах 0,2 и 0,5 н. HCl. Зависимости $(\eta, \lg i)$ в стационарных условиях для всех исследованных катодов описываются ур-нием Тафеля. Характеристики спадов потенциала представлены в виде графиков $(\Delta\eta, \lg i_0 t)$, где t — продолжительность спада. Эти кривые для большинства катодов (W, Mo, Ta, Pd, Cu, кратковременно поляризованный Pd) располагаются выше теоретич. кривой (т. е. кривой для процесса разряда конденсатора с емкостью, равной емкости двойного слоя), для некоторых катодов близки к теоретич. (Pb, Sn) и иногда располагаются ниже ее (длительно поляризованный Pd, отравленные сулемой Pd, Pt, Fe). Из анализа опытных зависимостей $(\Delta\eta, \lg i_0 t)$ и из сопоставления их с теоретическими авторы приходят к заключению, что на поляризованных катодах наиболее обычным случаем является присутствие атомного водорода в конц-иях, первышающих равновесные. Н. Хомутов

3966. Влияние алкалоидов на скорость выделения водорода на ртути и на других катодах. Конуэй, Бокрис, Ловречек (Effects of alkaloids on the rate of hydrogen evolution at mercury and other cathodes. Conway B. E., Bockris J. O. M., Lovreček B.), Proc. Meet. Internat. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955, 207—230 (англ.)

В водн. р-рах HCl, содержащих добавки алкалоидов (хинин (I), цинхонин, морфин, наркотин), измерено перенапряжение водорода η на стационарном Hg-электроде, на Pb, W и платинированной Pt, а также сняты электрокапиллярные кривые (ЭКК) в присутствии I и наркотина. На Hg-электроде хинолиновые алкалоиды (I и цинхонин) при $i < 10^{-2}$ *а/см²* понижают η, а при более высоких i повышают η, тогда как изохинолиновые алкалоиды (морфин и наркотин) не понижают η при низких i. В случае Pb I оказывает каталитич. влияние, а на W и на платинированной Pt все исследованные алкалоиды вызывают слабый тормозящий эффект. Адсорбция алкалоидов на Hg наиболее значительна в области отрицательной ветви ЭКК и понижается при более положительных потенциалах. Вычислены значения специфич. адсорбционных потенциалов I в максимумах ЭКК для р-ров с различной конц-ией I. Выведены кинетич. ур-ния для скорости выделения водорода (СВВ) из специфически адсорбированных ионов, являющихся источником протонов, аналогичным ионам H_3O^+. Влияние алкалоидов на СВВ авторы рассматривают как результат наложения двух эффектов: увеличение СВВ за счет специфич. адсорбции ионов алкалоидов, являющихся донорами протонов, и уменьшение СВВ за счет более высокой устойчивости протонов в алкалоидных ионах по сравнению с ионами H_3O^+. Н. Хомутов

3967. Электролиз переменным током. Часть VI. Электролиз растворов серной кислоты с золотыми электродами. Часть VII. Осциллографическое изучение изменений потенциала платинового электрода в серной кислоте. Джоши (Alternating current electrolysis. Part VI. Electrolysis of sulphuric acid solutions with gold electrodes. Part VII. Oscillographic study of potential variations at a platinum electrode in sulphuric acid. Joshi K. M.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 1, 51—55, 1956, **33**, № 12, 917—922 (англ.)

VI. Изучалось влияние частоты тока (ЧТ) (10—50 *гц*), плотности тока (ПТ) *i* (50—300 *ма/см²*), конц-ии H_2SO_4 (0,05—2 н.) и продолжительности электролиза (Э) на выходы по току (ВТ) H_2 и O_2 при Э водн. р-ров H_2SO_4 переменным током с применением Au-электродов. ВТ <1, при постоянной ПТ уменьшаются с увеличением ЧТ, возрастают с увеличением *i*, уменьшаются с возрастанием конц-ии к-ты, а также с увеличением продолжительности Э. Низкие ВТ H_2 и O_2 объяснены р-циями рекомбинации промежуточных продуктов разряда в последовательных полуциклах. Образование H_2O_2 в ходе Э рассматривается как результат р-ций: $H + O_2 \rightarrow HO_2$; $2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$.

VII. Осциллографич. методом на полированных Pt-электродах в р-рах H_2SO_4 изучался Э симметричным переменным током (5—30 *гц*). Опытные данные приведены в виде кривых, выражающих изменение анодного и катодного потенциалов во времени, а также в виде поляризационных кривых. Сделан вывод, что анодный полуцикл включает десорбцию и ионизацию адсорбированного водорода, заряжение двойного электрич. слоя и образование мономолекулярной пленки PtO, ведущее к устойчивому выделению O_2, а катодный полуцикл включает заряжение двойного слоя, восстановление окислов и образование моноатомарного слоя H-атомов на электроде, ведущее к устойчивому выделению водорода. Сообщ. V РЖХим, 1957, 58084.

Н. Хомутов

3968. Исследование природы локальной пассивности при электролитической полировке меди методом кривых заряжения. Воздвиженский Г. С., Турашев А. И., Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 2, 358—360

Осциллографическим методом снимались анодные кривые заряжения (КЗ) на Cu в р-рах H_3PO_4 уд. веса 1,55—1,77 в условиях, соответствующих электрополировке (Э) Cu. Форма КЗ указывает на протекание процесса в 3 стадии, для 1-й из которых, не связанной с Э, имеет силу соотношение $it^{1/2} = \text{const}$ (РЖХим, 1954, 18724), где *t* — продолжительность задержки потенциала на КЗ. Предполагается, что скорость 1-й стадии лимитируется диффузией; 2-я и 3-я стадии связаны с последовательным образованием Cu_2O и CuO, что подтверждается опытами по влиянию на форму КЗ и на стационарные потенциалы Cu 1) добавок глицерина, гипофосфита K и CrO_3 и 2) различных исходных состояний поверхности Cu (напр., применение электродов, предварительно покрытых Cu_2O или CuO).

Г. Флорианович

3969. Метод определения электрического сопротивления фосфатных покрытий на стали. Скотт, Шрейр (A method for determining the electrical resistance of phosphate coatings on steel. Scott J. W., Shreir L. L.), Chemistry and Industry, 1957, № 25, 807—808 (англ.)

Предложенный метод не требует разрушения покрытия и позволяет следить за изменением состава пленки во времени. Для обеспечения электрич. контакта с образцом, покрытым пленкой, применяется Hg. Описывается спец. приспособление, позволяющее поддерживать постоянными давление Hg и площадь ее контакта с покрытием.

Г. Флорианович

3970. Применение вращающихся электродов в электролитических реакциях. Удупа, Дей (Use of rotating electrodes in electrolytic reactions. Udupa H. V. K., Dey B. B.), Proc. Meet. Internat. Comm. Electrochem Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955, 87—92. Discuss., 92—93 (англ.)

При осуществлении в лабор. условиях электролитич. процессов получения $NaClO_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$, Cu_2O и глюконата Ca в качестве вращающихся анодов применялись соответственно графитовый цилиндр, Pt, Cu, графитовый цилиндр. В этих процессах были достигнуты плотности тока *i*, равные соответственно (в *а/дм²*): 43, 1000, 30, 28—36; конц-ии тока (в *а/л*): 60, 50, 12, —; выхода по току (ВТ) продуктов (в %): 85, 80, ~ 100, ~ 100. При электролитич. получении Sb из сульфат-фторидной ванны и Mn из сульфатной ванны применялись вращающиеся катоды из нержавеющей стали, достигнуты *i* соответственно 20 и 28—40 *а/дм²*; ВТ составляли 84 и 83—84%. См. также РЖХим, 1957, 14892.

Н. Хомутов

3971. Концентрационная поляризация при высоких температурах. Есин О. А., Топорищев Г. А., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 2, 474—480 (рез. англ.)

Коммутаторным методом (РЖХим, 1956, 12533; 1957, 3961) измерялась конц. поляризация (КП) в расплавленных силикатах, содержащих 55—60% MnO, 30—40% SiO_2, 10% MgO и до 4% окислов Fe, при 1350—1400° с электродами из Mn или сплава Mn-Ag. Обнаружены предельные токи $i_{пр.}$, которые обусловлены замедленной диффузией ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}. Меньшая величина $i_{пр.}$ для Fe^{3+} подтверждает, что последний находится в расплаве в форме комплексного иона (РЖХим, 1954, 26094). Отмечено, что при осаждении металлич. Fe и перезарядке его ионов имеет место лишь КП, тогда как разряд ионов Mn^{2+} сопровождается не только КП.

Б. Лепинских

3972. Причины возникновения анодного эффекта при электролитическом получении алюминия. Антипин Л. Н., Тюрин Н. Г. Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 5, 1103—1110 (рез. англ.)

На основании результатов измерений поляризационных напряжений на угольном, Pt- и Fe-электродах автор связывает появление анодного эффекта (АЭ) с образованием соединений фтора с C в газах Al-ванны. На предварительно фторированных анодах АЭ появляется при малых плотностях тока и его продолжительность пропорциональна времени фторирования. Анализируя характер поляризационных кривых для расплавов с различным содержанием Al_2O_3, автор приходит к выводу, что при содержании $Al_2O_3 > 0,5\%$ на поверхности анода образуется не проводящая ток пленка, содержащая COF_2, а при содержании $Al_2O_3 < 0,5\%$ — CF_4. Возникновением этой пленки объяснена несмачиваемость электрода расплавом при АЭ.

Б. Лепинских

3973. Механизм получения титана электролизом расплавленных галогенидов, содержащих соли титана. Вурм, Гравель, Потвен (The mechanism of titanium production by electrolysis of fused halide baths containing titanium salts. Wurm J. G., Gravel Lucien, Potvin Roger J. A.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 5, 301—308 (англ.)

Изучалось получение металлич. Ti электролизом из расплавов K_2TiF_6 или Na_2TiF_6 с добавками 20—30% NaCl и KCl при 650—700° в графитовых тиглях с Mo- или стальными электродами. Напряжение между электродами 3,8—5,2 *в*. После электролиза катодный осадок имел 2 зоны: внутренняя — металлич. Ti с вкрапленными кристаллами соли, и наружная — замороженный расплав, содержащий K_2NaTiF_6 (2KF, NaF, TiF_3), K_3TiF_6 и Na_3TiF_6. При электролизе с охлаждаемым катодом

наряду с Ti выделяется металич. Na. Измерение поляризации и присутствие Ti^{3+} в расплаве указывают, что электролиз идет через 2 стадии: восстановление Ti^{4+} до Ti^{3+}: $Na_2TiF_6 + Na \rightarrow Na_3TiF_6$ и $Na_3TiF_6 + 2KCl \rightarrow K_2NaTiF_6 + 2NaCl$; восстановление Ti^{3+}: $K_2NaTiF_6 + 3NaCl \rightarrow Ti + 4NaF + 2KF + {}^3/_2\ Cl_2$.

В. Лепинских

3974. О состоянии кислорода в солевых расплавах, содержащих титан. Смирнов М. В., Пальгуев С. Ф., Волченкова З. С., Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 3, 94—101

Проводился электролиз фтортитаната K (74,1% K_2TiF_6 и 25,9% K_2TiOF_4) в распл. смесях NaCl + KCl при 830°. При низких плотностях тока под воздействием O_2 воздуха в расплаве образуются оксикатионы TiO^{2+} и $Ti_2O_3^{2+}$ (РЖХим, 1957, 63206), которые выделяются на катоде, наряду с восстановлением Ti^{4+}, в виде осадков низших окислов Ti. На угольном аноде одновременно с окислением Ti низких степеней валентности протекает р-ция углерода с адсорбированными оксикатионами: $TiO^{2+} + {}^1/_2\ C - 2e \rightarrow Ti^{4+}$ (расплав) $+ {}^1/_2\ CO_2$, а также возможны р-ции хлорирования взвешенных в расплаве частиц окислов титана (TiO_2, Ti_2O_3, TiO).

Б. Лепинских

3975. К вопросу о выделении тантала путем электролиза расплавленных солей. Дросбах, Петрик (Zur Kenntnis der Abscheidung von Tantal durch Elektrolyse geschmolzener Salze. Drossbach P., Petrick P.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 3, 410—415 (нем.)

Проводился электролиз расплава K_2TaF_7 (I) в эквимолекулярной смеси NaCl-KCl при 850°. Катодом служила Ni-пластинка, а анодом — графитовый стержень. Анализ катодного осадка: 97,5—98,7% Ta, 0,04% Si, 0,52% Al, Ca, Na и Fe<0,01%. Катодный выход по току возрастает во времени от 19,3 до 100% (с 25-й до 220-й минуты электролиза). Характер поляризационных кривых указывает на диффузионную природу перенапряжения. Кривые имеют 2 ступени, отвечающие процессам $Ta^{5+} \rightarrow Ta^{3+}$ и $Ta^{3+} \rightarrow Ta$. Для выявления изменения состава электролита у электродов проводились опыты с пористой диафрагмой из MgO. Б. Лепинских

3976. Уравнения для предельного тока на вращающемся ртутном капельном электроде. Окинака, Кольтгофф (Equations for the limiting current at the rotated dropping mercury electrode. Okinaka Yutaka, Kolthoff I. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3326—3339 (англ.)

На основании исследования гидродинамич. процессов у ртутного капельного вращающегося электрода (ВЭ) выведены ур-ния для предельных токов в случае свободного движения внешних слоев Hg-поверхности и заторможенного движения, т. е. в присутствии поверхностно-активных в-в (желатины). Полученные ур-ния проверены для случая восстановления ионов металлов на ВЭ (РЖХим, 1957, 18732), у которого можно было менять высоту столба Hg h над электродом. Показано, что $i_{пр.}$ почти не зависит от h и во всех случаях пропорционален конц-ии деполяризатора.

С. Майрановский

3977. Определение констант скорости реакций второго порядка из измерений кинетического тока. Рейнолдс, Прейгер (Rate constants of second — order reactions from kinetic current measurements. Reynolds W. L., Prager Stephen), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 1006—1009 (англ.)

Рассмотрено изменение конц-ий в-в у электродной поверхности и выведены выражения для полярографич. предельного тока в случае, когда в р-ре имеются 2 электроактивных в-ва O и Z, восстанавливающихся в одной и той же области потенциалов, причем продукт восстановления O (R) может восстанавливать в приэлектродном слое по р-ции 2-го порядка в-во Z, давая при этом в-во Y′ и превращаясь в O. Y′ восстанавливается на электроде (Э) лишь при более отрицательном потенциале, чем O и R. При катодном восстановлении Z и Y′ образуется неактивный продукт Y. $Z + me \rightarrow Y$ (на Э) (1); $O + ne \rightarrow R$ (на Э) (2); $R + Z \rightarrow Y' + O$ (в р-ре) (3). Показано, что протекание р-ции (3) уменьшает суммарный предельный ток восстановления р-ций (1) и (2); из величины этого уменьшения может быть определена k — константа скорости р-ции (3). Выведенные ур-ния применены к системе: O-версенат Fe (3+) и Z-гидроперекись кумола. Найденное из полярографич. данных значение $k = 800$ *л/моль сек*, тогда как непосредственное измерение (РЖХим, 1957, 37188) дало $k = 1200 \pm 15\%$. По мнению авторов, различие объясняется упрощениями, сделанными при выводе ур-ний.

С. Майрановский

3978. Полярографическое поведение металлов в этаноламинах. Часть III. Никель. Часть IV. Кобальт (2+). Субрахмания (Polarographic behaviour of metals in ethanolamines. Part III. Nickel. Part IV. Cobalt (II). Subrahmanya R. S.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, A45, № 3, 184—194; 195—203 (англ.)

III. Изучено полярографич. поведение Ni в присутствии моно-(I), ди-(II) триэтаноламина (III) в NaOH, Na_2CO_3 и 1 *M* NH_4Cl + 1 *M* NH_3 при разных pH. В I и II наблюдается максимум, который при pH 11 не подавляется желатиной. При всех изученных pH, за исключением щел. р-ров I, процесс необратим. В III при pH > 7 и в сильнощел. р-рах II волна Ni раздваивается; это соответствует восстановлению различных комплексов (К) Ni. Из полярографич. данных установлено наличие различных К. Высота волны уменьшается при переходе от I к III вследствие уменьшения коэф. диффузии.

IV. Изучено полярографич. поведение Co(2+) в тех же условиях. Во всех р-рах за исключением р-ра Na_2CO_3, содержащего I, процесс необратим. В сильнощел. р-рах III Co(2+) не дает волн. При снижении pH до 11 появляется волна, которая принимает наилучшую форму при pH 8—10. Волна Co(2+) в II и I наблюдается при более высоких pH и может быть использована для аналитич. целей. При pH 7 $E_{1/2} = -1{,}21$ *в* (насыщ. к.э.) в I и II и $E_{1/2} = -1{,}29$ *в* в III. В кислых р-рах восстанавливается аквокомплекс Co(2+). При повышении pH до 9 образуются аминокомплексы, а при более высоких pH в состав К входят ионы OH^-. Из полярографич. данных установлено образование различных К Co(2+). Сообщение II см. РЖХим, 1957, 26329.

С. Жданов

3979. Исследование восстановления элементарной серы на капельном ртутном электроде. Штакельберг, Ханс, Хаук (Untersuchungen zur Reduktion elementaren Schwefels an der Quecksilbertropfelektrode. Stackelberg M. V., Hans W., Hauck G.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 4, 473—480 (нем.)

В метаноловом ацетатном или аммиачном буферном р-ре S дает четкую волну с i_d, пропорциональным конц-ии S. В интервале pH 0—13 $dE_{1/2}/d(\mathrm{pH}) = -0{,}059$ *в*. Волна S характеризуется резким переходом к i_d. Такая форма волны обусловлена постоянством активности исходного в-ва, поскольку электродной р-ции $HgS + 2H^+ + 2e = Hg + H_2S$ предшествует образование HgS. Выведено ур-ние волны, отвечающее этой р-ции. Вычисленная с помощью этого ур-ния зависимость $E_{1/2}$ от C_S хорошо следует экспериментальной, однако вычисленные величины $E_{1/2}$ несколько менее отрицательны, причем отклонение возрастает с ростом C_S (РЖХим, 1957, 11375).

На волне S имеется минимум (М) тока, слабо выраженный в кислых р-рах (pH $< 5,5$), но углубляющийся по мере роста pH. М устраняется при повышении т-ры, при добавлении бруцина или деформирующихся катионов ($Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$). Доказано, что спад тока в М вызывается кинетич. ограничениями, и путем электрокапиллярных измерений показано, что М связан с адсорбционными явлениями. С. Жданов

3980. **О влиянии теллура на полярографическую волну селена. Быков И. Е., Зелянская А. И.,** Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 2, 47—51

На фоне 0,5 *M* NH_4Cl + 0,5 *M* NH_4OH присутствие SeO_3^{2-} не оказывает влияния на высоту волны TeO_3^{2-}. Высота волны SeO_3^{2-} не изменяется до [Te]/[Se] = 1. При более высоком относительном содержании TeO_3^{2-} волна SeO_3^{2-} снижается. По мнению авторов, образующиеся при восстановлении SeO_3^{2-} ионы Se^{2-} диффундируют в р-р и реагируют с TeO_3^{2-}: $2Se^{2-} + TeO_3^{2-} + 6H^+ \rightarrow 2Se + Te + 3H_2O$. С целью проверки этого предположения р-р SeO_3^{2-} подвергался электролизу на угольном катоде, после чего на полярограмме обнаруживалась анодно-катодная волна. После приливания этого р-ра к р-ру, содержащему SeO_3^{2-} и TeO_3^{2-}, волна SeO_3^{2-} оставалась неизменной, а волна TeO_3^{2-} при наличии избытка Se^{2-} исчезала; анодная волна Se^{2-} соответственно уменьшалась. См. также РЖХим, 1955, 29202. С. Жданов

3981. **О полярографическом поведении геометрически-изомерных кислот. Маркман А. Л., Зинкова Э. В.,** Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 6, 1438—1448

Изучено полярографич. поведение цитраконовой (I), мезаконовой (II), *цис*-аконитовой (III), *транс*-аконитовой (IV), *цис*-коричной (V), *транс*-коричной (VI), изокротоновой (VII) и кротоновой (VIII) к-т на фоне KCl, Na_2HPO_4, лимонной и борной к-т, NaOH, HCl и буферных смесей. I и II дают одну волну в интервале pH 0,02—3,38 и две волны при pH 3,38—6,62, причем с увеличением pH i_d 1-й волны уменьшается до исчезновения, а i_d 2-й увеличивается, при pH $> 6,62$ остается только 2-я волна. При pH 9 и выше I и II не восстанавливаются. I восстанавливается в водн., спиртоводн. и безводн. средах, II в безводн. спиртах не восстанавливается. В 1 н. HCl в 75%-ном спиртоводн. р-ре $E_{1/2}$ I и II различаются на 0,2 *в*, что позволяет определять их в смеси. III и IV при pH 0,02—5,44 дают 1 волну, при pH 5,44—8,5 — две волны, причем с увеличением pH i_d 1-й и 2-й волн уменьшается. $E_{1/2}$ III и IV близки, причем $E_{1/2}$ III более положителен. При pH 9 III, а при pH 8,5 IV не восстанавливаются. В 50%-ном спирт. р-ре на фоне 1 н. HCl возможно совместное определение III и IV, поскольку их $E_{1/2}$ отличаются на 0,2 *в*. При pH $< 1,14$ V, и при pH $\geqslant 9$ V и VI не восстанавливаются. С увеличением содержания спирта $E_{1/2}$ V и VI становятся отрицательнее. Пропорциональность между i_d и конц-ией наблюдается только в р-рах с конц-ией спирта $\geqslant 50\%$. В цитратно-фосфатных и боратных буферных р-рах с pH от 0 до 10 VII и VIII не восстанавливаются. В 0,1 н. NH_4Cl в воде и в 25—75%-ных спиртоводн. р-рах VII и VIII дают волны; в 100%-ном спирте и 0,1 н. NH_4Cl восстанавливается только VII. *Цис*-изомеры восстанавливаются при более положительных *E*, чем *транс*-изомеры. Восстановление изученных к-т протекает необратимо с участием двух электронов. Предложены методики определения *цис*- и *транс*-изомеров в их смеси. Рассчитаны коэф. диффузии для всех к-т. Объяснено возникновение двух волн для I и II, III и IV в некотором интервале значений pH. Н. Малюгина

3982. **Электрическая теория озонаторов. I. Статические вольтамперные характеристики озонаторов. Филиппов Ю. В., Емельянов Ю. М.** Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 4, 896—903 (рез. англ.)

Проведено изучение статич. вольтамперных характеристик (СВХ) озонаторов (О) с величинами разрядного промежутка 1,0; 2,1; 2,9 и 4,2 *мм*. Выяснено, что СВХ могут быть в первом приближении представлены в виде двух прямолинейных отрезков, наклон которых определяется соответственно общей электрич. емкостью О и емкостью диэлектрич. барьеров. На основании рассмотрения СВХ сделан вывод, что напряжение на разрядном промежутке О во время горения разряда остаётся постоянным, не зависящим от силы тока, протекающего через О. Выведены ур-ния для расчета силы тока, текущего через О, при заданном напряжении на О. Описана установка, позволяющая автоматически поддерживать постоянное давление и заданную скорость протока газа. Ю. Емельянов

3983. **Электрическая прочность газообразных насыщенных углеводородов. Девинс, Кроу** (Electric strength of saturated hydrocarbon gases. Devins J. C., Crowe R. W.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 5, 1053—1058 (англ.)

Измерялась зависимость потенциала пробоя V_s от $P\delta$ (*P* — давление, δ — расстояние между электродами) для метана, этана, пропана, *н*-бутана, *н*-пентана, гексана, 2-метилпропана, 2-метилбутана, 2,2-диметилпропана, 2-метилпентана, 2,2-диметилбутана, 2,3-диметилбутана, циклопентана и циклогексана. В ряду *н*-алканов V_s (при данном $P\delta$) растет с ростом длины цепи. В соответствии с теорией $\ln V_s$ для *н*-алканов линейно зависит от $P\delta / V_s$. Разветвленность цепи для гексанов не влияет на V_s, а для бутанов и пентанов приводит к небольшому увеличению V_s. О. Птицын

3984. **Изучение выпрямляющего действия газовых пламен. Мавродиев** (Прилог кон вентилното дејство на гасниот пламен. Мавродиев Георги Т.), Годишен зб. Филоз. фак. Ун-т Скопје. Природно-матем. одд., 1955, **8**, 37—47 (макед.; рез. англ.)

Изучалось выпрямляющее действие конусообразного пламени бунзеновской горелки, работающей на смеси паров бензола или бутана с воздухом, и пламени горелки Меккера, работающей на смеси бутана с воздухом. Получены кривые зависимости силы тока от расстояния между электродами при постоянной напряженности поля (25 *в/см*). Сделан вывод, что максим. эффект выпрямления может быть получен только при вполне определенном положении электродов в пламени. Ю. Емельянов

3985 Д. **Электролитическое осаждение металлов в нецианистых электролитах током переменной полярности. Бибиков Н. Н.** Автореф. дис. канд. хим. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1957

См. также: Электроосаждение металлов 5268, 5272, 5281, 5285, 5286, 5290. Коррозия 3880, 4950, 4953, 4954, 4956, 4958. Полярография 4087, 4269, 4274, 4280, 4348, 4373, 4436, 5295. Электропроводность 3888, 3889, 4036

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

3986. **Поверхностное натяжение жидкости в микрокапиллярах. Федякин Н. Н.,** Тр. Моск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 8, 37—41

Для изучения свойств воды в микрокапиллярах автор погружал цилиндрич., запаянный с одного конца,

капилляр открытым концом в воду и измерял, насколько поднимается вода, сжимая воздух. Измерялась также скорость движения мениска воды в открытых капиллярах того же радиуса r. Показано, что во всех капиллярах вплоть до $r = 0{,}038\ \mu$ поверхностное натяжение и вязкость остаются такими же, как у объемной воды.

И. Слоним

3987. Поверхностное натяжение и поверхностный потенциал водных растворов смачивателя. Яникова (Surface tensions and electric potentials on the free surface of aqueous solutions of a wetung agent. Janikowa J.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, **5**, № 4, 407—410, XXXII (англ.; рез. русск.)

Измерены поверхностное натяжение (σ) и смещение поверхностного потенциала (ΔV) водн. р-ров диоктилсульфосукцината Na в зависимости от pH и добавок KCl. Показано, что эти добавки снижают σ р-ров и повышают ΔV и притом тем сильнее, чем ниже pH. Особенно резко влияние pH проявляется в области pH$<$2.

А. Таубман

3988. Об ошибках при измерениях поверхностного натяжения, вызываемых испарением. Хоммелен (Sur les erreurs causées par l'evaporation dans les mesures de tension superficielle. Hommelen J.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, **66**, № 7-8, 476—490 (франц.; рез. англ.)

Показано, что при измерении поверхностного натяжения (σ) водн. р-ров длинноцепочечных спиртов и к-т методом отрыва кольца или пластинки равновесные значения σ получаются только при предохранении р-ров от испарения. Равновесные значения σ р-ров спиртов C_6—C_{10} и каприловой к-ты ниже, чем соответствующие квазистатич. значения σ, полученные в открытых сосудах или приведенные в литературе. Для измерения σ в отсутствие испарения применен усовершенствованный метод висячей капли с поддержанием насыщ. атмосферы вокруг капли. Показано, что описанные в литературе аномальная зависимость σ р-ра децилового спирта от методики измерения, а также минимум на кривой $\sigma = f(t)$ (t — время) для р-ра каприловой к-ты обусловлены эффектом испарения.

М. Липец

3989. Смачивание адсорбционных слоев. Федякин Н. Н., Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 8, 42—46

Предлагается новый, динамич. метод измерения краевого угла Θ, основанный на измерении скорости движения жидкости в капилляре. Показано, что пленка, остающаяся за движущимся столбиком воды в капилляре и имеющая толщину 45—50А, обладает свойствами массы воды и полностью смачивается водой. Чистая поверхность стекла, покрытая лишь адсорбированной пленкой воздуха, также смачивается полностью. Если же на стекле имеется адсорбционная пленка воды толщиной не больше нескольких молекулярных слоев, образующаяся в атмосфере насыщенного водяного пара, то наблюдается неполное смачивание, среднее значение $\cos\Theta = 0{,}75$. Очевидно, переход от адсорбционного слоя к жидкой фазе происходит скачком, ряд промежуточных между ними состояний лабилен.

И. Слоним

3990. О поверхностном уравнении состояния ионизированных монослоев. Пайенс (Note on the surface equation of state for ionized monolayers. Payens T. A. J.), Kolloid-Z., 1957, **153**, № 1, 57—58 (англ.)

Интегрирование изотермы поверхностного давления $d\pi = \Gamma_S - d\mu_{S^-} + \Gamma_D + d\mu_{D^+}$ (1) для монослоя (МС) мыла S^-D^+ на чистой воде приводит, если пренебречь электростатич. взаимодействием, к тому же ур-нию состояния $\pi = kT\Gamma_S = kT / A_{S^-}$ (2), как и для МС на водн. р-ре с большой ионной силой (A — площадь на молекулу в монослое). Очевидно противоионы D^+ не влияют на свободную энергию и поверхностное давление МС. Применяемое некоторыми авторами ур-ние типа (2), но с коэфф. 2 в правой части неверно, так как получается лишь при ошибочном допущении, что $\Gamma_{S^-} + \Gamma_{D^+} = 2/A_{S^-}$.

И. Слоним

3991. Исследование монослоев желчных кислот с помощью поверхностных весов. I. Монослои холановой и гликохолановой кислот. II. Монослои литохолевой и гликолитохолевой кислот. Эквалль, Экхольм, Нурман (Surface balance studies of bile acid monolayers. I. Cholanic and glycocholanic acid monolayers. II. Monolayers of litocholic and glycolitocholic acids. Ekwall Per, Ekholm Reino, Norman Arne), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 4, 693—702; 703—709 (англ.)

I. Диаграммы (π, A) монослоев (МС) холановой (I) и гликохолановой (II) к-т показывают, что они относятся к конденсированному типу. Это объясняется наличием в их молекулах в отличие от других желчных к-т только одной полярной группы на конце цепей, что позволяет образоваться МС с плотной упаковкой. При их сжатии A убывает от 44 А^2 (при $\pi = 0$) до 40 и 39 А^2 для I и II соответственно при разрушении слоев ($\pi \approx 20$ и 30 *дн/см*). Жидкоконденсированный МС I при сжатии отверждается только после разрушения. У II на кривой при $\pi = 6$ *дн/см* в области т-р 15—22° имеется изгиб, указывающий на наличие перехода МС из жидкого в твердое состояние; ниже 14° МС II твердообразен при любом сжатии, начиная с $\pi = 0$. С помощью ур-ния типа Клапейрона — Клаузиуса рассчитано изменение мол. теплосодержания, связанное с указанным фазовым переходом, порядка минус 1000-2000 *кал/моль*. На основании сопоставления полученных данных со свойствами МС холестерина высказаны соображения о строении и характере ориентации МС I и II.

II. Аналогичными опытами с литохолевой (III) и гликолитохолевой (IV) к-тами выяснено, что молекулы III и IV, несмотря на наличие в них двух полярных групп и горизонтальную ориентацию вдоль поверхности, образуют МС конденсированного типа с плотной упаковкой ($A = 107$ и 122 А^2 соответственно). При дальнейшем сжатии до $A = 24$ А^2 монослой III разрушается. Так как при вертикальной ориентации молекулы III должны были бы, подобно I и II, занимать площадь 44 А^2, то сделан вывод о полимолекулярном строении МС III и IV. Предполагается, что по мере их сжатия гидрофильные группы молекул постепенно выжимаются из подкладки и связывают их (водородными связями) попарно. В результате образуются жидкообразные тримолекулярные слои, которые при расширении обратимо могут переходить в МС. Высказаны соображения о строении мицелл желчных к-т.

А. Таубман

3992. Влияние температуры на монослои полиметилметакрилата. Льопис, Ребольо (Influencia de la temperatura sobre monocapas de poli (metacrilato de metilo). Llopis J., Rebollo D. V.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1957, **53**, № 6, 419—428 (исп.; рез. англ.)

При последовательных расширениях и сжатиях монослоев (МС) полиметилметакрилата с большим мол. весом на поверхности раздела вода/воздух наблюдается гистерезис. При постоянном поверхностном давлении МС самопроизвольно расширяются. Расширение значительнее при более высокой т-ре, при меньшем давлении и для полимеров с большим мол. весом и, по мнению авторов, связано с разворачиванием макромолекул на поверхности субстрата. Изучена кинетика разворачивания молекул и показано, что решающим является энтропийный фактор. Поэтому процесс идет

медленнее с увеличением длины цепи. Измерение поверхностного потенциала показывает, что при расширении МС делаются более равномерными. И. Слоним

3993. **Влияние дозировки жирных спиртов на способность их монослоев к сохранению воды. Дарем, Мак-Артур** (The influence of dosage on the efficiency of films of fatty alcohols for water conservation. Durham K., McArthur I. K. H.), Research, 1957, **10**, № 7, 291—292 (англ.)

Исследование зависимости кол-ва испаряющейся воды от дозировки цетилового спирта в виде двух образцов: 90%-ного препарата (I) и технич. смеси гомологов спиртов C_{14}—C_{18} (II) — показало, что наибольшее снижение скорости испарения (на 60—80%) достигается при дозировке, соответствующей покрытию поверхности слоем толщиной в 5—8 монослоев. При этом эффективность II заметно выше, чем у I. Эти результаты получили подтверждение при полевых испытаниях. А. Таубман

3994. **Явления гистерезиса при растекании монослоев как процесс осаждения. Крум** (Hystereseerscheinungen bei Spreitungsmessungen als Fällungsproblem. Krum F.), Kolloid-Z., 1957, **153**, № 1, 47—51 (нем.)

При проведении циклов сжатия и расширения монослоев (МС) поверхностно-активных и высокомолекулярных в-в на поверхности воды наблюдаются явления гистерезиса, связанные с тем, что в сжатом МС образуются агрегаты, не распадающиеся при расширении. Автор отмечает аналогию между процессами образования и сжатия МС и осаждения высокомолекулярных в-в из р-ра при добавлении нерастворителя; в последнем случае, как показывает измерение светорассеяния и электронномикроскопич. изучение, также образуются агрегаты макромолекул. При сжатии МС роль нерастворителя играет поверхность воды; уменьшение площади на молекулу в слое соответствует увеличению конц-ии осадителя. И. Слоним

3995. **Исследование адсорбции при высоких давлениях. Васильев Б. Н., Беринг Б. П., Дубинин М. М., Серпинский В. В.,** Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 1, 131—134

В описанном ранее приборе (РЖХим, 1957, 74788) объемным методом изучена адсорбция CO_2 на двух образцах силикагеля в интервале от —85 до +40° при давл. 0—85 *атм.* Петля адсорбционного гистерезиса наблюдается только в интервале от —60 до —20°. Изотермы —30 и —50° приводят к несовпадающим распределениям объемов пор по их радиусам. При высоких давлениях полное содержание в-ва *a* заметно отличается от гиббсовской адсорбции. Показано, что средняя плотность ρ_a для CO_2 в адсорбированном состоянии больше плотности нормальной жидкости (напр., при 25° на 14%). Характеристич. кривые потенциальной теории адсорбции несколько зависят от т-ры вблизи $t_{кр}$. (0 и 25°). При вычислении этих кривых через *a* и ρ_a получается единая кривая для всех т-р, включая 0 и 25°. Наблюдаемый на изостерах адсорбции излом истолковывается как указание на фазовый переход CO_2 в адсорбированном состоянии — «двумерный аналог кристаллизации». В-во, капиллярно-сконденсированное в сорбционном объеме вплоть до —85°, находится в состоянии перохлажденной жидкости. Б. Беринг

3996. **Адсорбционные измерения при очень низких давлениях. II. Уагенер** (Adsorption measurements at very low pressures. II. Wagener S.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 3, 267—271 (англ.)

Описанным ранее (часть I, РЖХим, 1957, 563) методом при давлениях $p \approx 10^{-5}$ *мм* рт. ст. и комнатной т-ре измерена адсорбция (А) CO, CO_2 и N_2 на пленках Ba, Sr, La, Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe и Ni, сублимированных на стекло при $p \leqslant 10^{-8}$ *мм* рт. ст. Начальная скорость А CO (V_{CO}) на всех металлах выше 2500 *см³/сек см²*. В случае N_2 металлы делятся на 2 группы: 1) у расположенных в III — IV группах периодич. системы $V_{N_2} \approx V_{CO}$; 2) у остальных (Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Ni) $V_{N_2} < 1$ *см³/сек см²*. V_{CO_2} на Ba и Ti мало отличается от V_{CO}. Адсорбированное кол-во CO в ~ 2 раза больше, чем N_2, что подтверждает точку зрения о диссоциативной А N_2 и мол. А CO. CO хорошо адсорбируется на Ti и W после предварительной А N_2; при обратной последовательности N_2 почти не адсорбируется, что авторы объясняют, с одной стороны, насыщением поверхностных связей при А CO и, с другой, небольшими стерич. затруднениями со стороны малых адатомов N_2. С ростом т-ры V_{CO} и величина А возрастают, по-видимому, в связи с начинающейся поверхностной миграцией. Сделан общий вывод, что степень заполнения *d*-слоя металла определяет скорость хемосорбции газов на нем. З. Высоцкий

3997. **Физическая адсорбция на никеле Рэнея. Дельмон, Балачану** (Adsorption physique sur le nickel de Raney. Delmon Bernard, Balaceanu Jean-Claude), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 15, 2053—2056 (франц.)

Статическим методом и в хроматографич. колонке изучена адсорбция на никеле Рэнея (I) ряда жидкостей из бинарных смесей (ацетон в воде, октан в бензоле, циклогексен в изопропаноле и др.). Показано, что во всех исследованных случаях, кроме р-ра бутанола в бензоле, во всем изученном интервале конц-ий растворенного в-ва (до 50 об.%) применимо ур-ние Лэнгмюра. Измеренная значительная (напр., 1 *г* I адсорбирует $\sim 0,3$ *мл* ацетона, что отвечает ~ 10 мол. слоям) и быстрая (равновесие устанавливается в течение секунд) адсорбция является физ., слабо избирательной и непосредственно не связана с хемосорбцией на I, изучавшейся кинетич. методом. З. Высоцкий

3998. **Хемосорбция этана на окисях железа и никеля. Томас** (Chemisorption of ethane at iron and nickel oxide. Thomas W. J.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 8, 1124—1131 (англ.)

Результаты измерений сорбции C_2H_6 на Fe_2O_3 и NiO на носителях и без носителей указывают на хемосорбционную природу связывания насыщ. углеводородов обоими катализаторами при различных температурных условиях. При т-рах 200—400° наблюдается медленная, но сильная хемосорбция на Fe_2O_3, в то время как на NiO быстрая адсорбция протекает при т-рах от —25 до 0°. Результаты измерений равновесных отношений и кинетики процесса адсорбции, рассматриваемые с точки зрения качеств. представлений об образовании ковалентных связей с металлич. ионом, бросают некоторый свет на механизм процесса адсорбции. Большая адсорбция на Fe_2O_3 соответствует сильной активности этого катализатора в процессе Фишер — Тропша; благодаря малой сорбции на NiO его используют в качестве катализатора окисления парафинов. По резюме автора

3999. **Адсорбция и ионизация натрия на горячем вольфраме. Романов А. М., Стародубцев С. В.,** Ж. техн. физики, 1957, **27**, № 4, 722—723

В отпаянных лампах, а также методами пучка и «вспышки» исследована адсорбция и ионизация Na на чистом W при т-рах $\leqslant$ 2200—2400° К. Вычисленная по наклону измеренных температурных кривых ионного тока Na кажущаяся работа выхода φ больше, чем φ, рассчитанная для соответствующих т-р по графикам Ричардсона на основе предположения об однородности

поверхности W. Следы O_2 и посторонних щел. металлов не могли сказаться на результатах, которые объяснены авторами естеств. неоднородностью поверхности W. З. Высоцкий

4000. **Потенциометрические определения изотерм адсорбции. Часть III. Левицкий** (Potencjometryczne badanie izotermy absorpcji. Cz. III. Lewicki W.), Przem. chem., 1957, 13, № 5, 268—270 (польск.; рез. русск., англ.)

Приводятся значения потециалов угольных порошковых электродов, насыщ. газообразным аммиаком. Показана зависимость потенциала от равновесного давления NH_3. Часть II см. РЖХим, 1957, 47585.
По резюме автора

4001. **Кинетика адсорбции *н*-гептана на саже при низких давлениях. Дейси, Янг, Мак-Дугалл** (The kinetics of adsorption of *n*-heptane on carbon black at low pressures. Dacey J. R., Young D. M., McDougall H. J.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 7, 689—703 (англ.)

При т-рах 0—30° измерены скорости адсорбции *н*-гептана на саже сферон 6 при постоянном давлении в интервале 0,005—0,120 *мм* рт. ст. с применением чувствительных весов с кварцевой спиралью. Из эксперим. данных вычислены коэф. диффузии в функции от т-ры и поверхностной конц-ии *c* и определены энергии активации диффузии в функции *c*. Теплота адсорбции в функции *c*, вычисленная по изотермам адсорбции при разных т-рах, совпадает с энергией активации. Предложена модель механизма процесса, согласно которой молекулы гептана диффундируют в массу порошка путем последовательных скачков через поверхность раздела между частицами порошка. Вычислено распределение гептана в слое сажи при адсорбции в функции времени. Резюме авторов

4002. **Кинетика физической адсорбции этилена из смесей. Алексеева А. В., Гольберт К. А.,** Докл. АН СССР, 1957, 113, № 6, 1310—1313

Разработанным авторами дифференциальным методом, позволяющим следить за кинетикой адсорбции смесей в условиях малого изменения коэфф. внутренней диффузии и практически линейной зависимости между изменениями величины адсорбции и конц-ии компонента в газовой фазе, изучена кинетика адсорбции этилена (I) из смесей с водородом, азотом и метаном на промышленном угле АГ-2. Показано, что кинетика адсорбции I определяется внутренней диффузией I в порах угля, причем одновременно происходят: 1) обычная, 2) кнудсеновская и 3) поверхностная диффузия I. Энергии активации процесса диффузии I, вычисленные из данных для интервалов 25—50 и 25—75°, равны 5100 и 5500 *кал/моль*, а теплоты адсорбции 5600 и 5200 *кал/моль* соответственно. З. Высоцкий

4003. **Адсорбция паров трихлорэтилена на активированном угле. Ковач, Кралик** (Adsorpcia pár trichlóretyléнu na aktívnom uhlí. Kováč Š., Králik P.), Chem. zvesti, 1957, 11, № 6, 319—323 (словацк.; рез. русск., нем.)

Для измерения адсорбции трихлорэтилена (I) на активированном угле применен динамич. интерферометрич. метод. Измерения проводились при т-ре 20 и 50° при различных конц-иях I в воздухе. Из полученных результатов вычислены константы ур-ния Фрейндлиха. Резюме авторов

4004. **Теплота адсорбции кислорода двуокисью урана при —183°. Фергусон, Мак-Коннелл** (Heat of adsorption of oxygen on uranium dioxide at —183° C. Ferguson I. F., McConnell J. D. M.), Proc. Roy. Soc., 1957, A241, № 1224, 67—79 (англ.)

Измерена теплота адсорбции *q* O_2 при —183° на нескольких образцах двуокиси урана. При последовательных добавках O_2 дифференциальная *q* снижается у всех образцов вплоть до полного насыщения поверхности. Начальная *q* равна 55 ± 2 *ккал/моль*. Скорость выделения тепла постепенно убывает по мере увеличения кол-ва адсорбированного O_2. Этот медленный процесс наблюдается и после полного исчезновения O_2 в газовой фазе и должен быть отнесен к р-ции, происходящей в толще или на поверхности окисла. Результаты обсуждаются с точки зрения представлений о быстрой начальной стадии физ. адсорбции молекул O_2 и последующей медленной хемосорбционной стадии.
По резюме авторов

4005. **Определение изотерм адсорбции методом газовой хроматографии. Шаи, Фейеш, Халас, Кирай** (Adszorpciós izotermák meghatározása frontális gázkromatográfiával. Schay Géza, Fejes Pál, Halász István, Király János), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 4-5, 143—149 (венг.; рез. нем.)

Ранее описанным (РЖХим, 1955, 51625) динамич. газохроматографич. методом сняты изотермы адсорбции CO_2 на активном угле при 20—60°. Сравнение изотерм, полученных этим методом, с данными волюметрич. метода показывает, что в случае физ. адсорбции результаты практически идентичны, если хроматография производилась с малой скоростью. Таким образом, показана возможность определения равновесных соотношений при адсорбции в условиях динамич. постановки опыта. По резюме авторов

4006. **Изотопный эффект при адсорбции газа на твердом теле. Кальдирола, Росси** (Effetti isotopici nell'adsorbimento di gas su solidi. Caldirola P., Rossi G.), Nuovo cimento, 1957, 5, № 5, 1316—1332 (итал.; рез. англ.)

Исходя из Леннард-Джонсовской теории взаимодействия атомов и молекул газа с твердыми поверхностями, развита теория изотопных эффектов при адсорбции газовой смеси на твердом теле. Ф-ла для смеси двух изотопов применена к частному случаю адсорбции смеси He^3 и He^4 на LiF. Найдено, что на поверхности адсорбента коэф. изотопного обогащения всегда меньше, чем кнудсеновский коэф. обогащения, характеризующий процесс диффузии, и приближается к нему с ростом т-ры. З. Высоцкий

4007. **Влияние функциональных групп на адсорбцию органических соединений ртутью из водных растворов. Хансен, Минтерн, Хиксон** (Functional group effects in the adsorption of organic compounds from aqueous solution by mercury. Hansen Robert S., Minturn Robert E., Hickson Donald A.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 953—957 (англ.)

Изотермы адсорбции пентанола-1, пентанона-3, пентанонитрила, 2,4-пентандиона, фенола и октановой к-ты из водн. р-ров $HClO_4$ на ртути построены на основе измерений емкости двойного слоя на поверхности раздела фаз. Вычислены стандартные значения свободной энергии адсорбции этих в-в ΔF (принимая за 1 коэф. активности их в бесконечно разб. р-рах и монослое). Значения ΔF приближенно пропорциональны разности оптич. поляризуемости адсорбата и р-рителя, отнесенной к единице объема, и мол. объему адсорбата в степени $^2/_3$. Свободная энергия взаимодействия в монослое (разность значений ΔF между состояниями бесконечно разб. и завершенного монослоя) ≈ $^1/_2$ соответствующей величины внутри р-ра. У исследованных в-в функциональные группы влияют на адсорбируемость, по-видимому, только в той мере, в какой они влияют на мол. поляризуемость и на характер взаимодействия между адсорбатом и р-рителем.
По резюме авторов

4008. **Хемосорбция и физическая адсорбция воды на кремнеземе. III. Влияние нагревания и воды на объем пор и на удельную поверхность. Бур, Влескенс** (The chemisorption and physical adsorption of

water on silica. III. Influence of heat and of water on pore volume and on surface area. Boer J. H. de, Vleeskens J. M.), Proc. Konikl. nederl. akad. wet., 1957, B60, № 3, 234—244 (англ.)

Изучено изменение уд. поверхности S (определявшейся по БЭТ) и объема пор v ряда образцов силикагелей (СГ) в результате нагревания при различных т-рах и воздействия воды в различных условиях (части I и II см. РЖХим, 1957, 71276). При нагревании первичные частицы СГ, покрытые ОН-группами, вступают в р-цию конденсации, уменьшающую S. Понижение среднего радиуса пор r при 890°, вероятно, обусловлено некоторой подвижностью первичных частиц, способствующей стягиванию скелета геля. Величины S и v независимы. В некоторых типах СГ можно вызвать изменение одной из них без изменения другой. После гидротермальной обработки СГ, вследствие растворения мелких частиц, S уменьшается до 15% от исходной величины, а v падает только на 5%. Б. Беринг

4009. Исследование состояния воды, адсорбированной на силикагеле, методом ядерного магнитного резонанса. Зиммерман, Холмс, Ласатер (A study of adsorbed water on silica gel by nuclear resonance techniques. Zimmerman J. R., Holmes B. G., Lasater J. A.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 9, 1157—1161 (англ.)

Методом спинового эхо измерено время поперечной магнитной релаксации в протонах воды, адсорбированной на мелкопористом (625 *м²/г*) силикагеле (СГ) в зависимости от степени покрытия Θ. При $\Theta \geqslant 2$ обнаружено существование двух времен поперечной магнитной релаксации T_{21} и T_{22}, что объяснено различием в состоянии протонов в монослое и в последующих слоях воды, адсорбированной на СГ, причем относительные кол-ва воды в обоих состояниях можно найти по соотношению амплитуд спинового эхо, отвечающих T_{21} и T_{22} соответственно. С ростом Θ в результате возрастающего влияния молекул полислоя подвижность молекул в монослое увеличивается. При $\Theta < 0{,}5$ обнаружены 2 типа адсорбционных центров с различной энергией адсорбции E; места с повышенной E отвечают, по-видимому, примесям Al_2O_3 в СГ. Полученные данные и их истолкование хорошо согласуются с результатами диэлектрич. измерений Куросаки (РЖХим, 1955, 16059) для этой же системы. З. Высоцкий

4010. Влага в целлюлозе. III. Сорбционный гистерезис и влияние температуры. Вахба, Нашед (Moisture relations of cellulose. III. Sorption hysteresis and the effect of temperature. Wahba M., Nashed S.), J. Text. Inst. Trans., 1957, 48, № 1, T1—T20 (англ.)

На одном и том же образце стандартной чистой целлюлозы (I; прокипяченный в щелочи хлопок) весовым методом в интервале P/P_S 0—1 сняты изотермы ад (де)-сорбции паров воды при 20, 30 и 40°. По изотермам вычислены изостерич. теплоты адсорбции $q_и$, сравненные с измеренными ранее калориметрич. $q_к$. Полученные результаты объяснены с помощью предположения, что уд. поверхность (S) I при данном влагосодержании начинает возрастать по достижении некоторой крит. т-ры $30° < T_к < 40°$. Ниже $T_к$ $q_и > q_к$ благодаря эндотермич. набуханию I, а выше $T_к$ увеличение S действует компенсирующим образом. Подтверждены теория гистерезиса Урკварта, согласно которой сорбирующая поверхность более активна в процессе десорбции, чем при адсорбции. З. Высоцкий

4011. Кинетика сорбции и десорбции воды в регенерированной целлюлозе. Ньюнс (The sorption and desorption kinetics of water in a regenerated cellulose. Newns A. C.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 11, 1533—1545 (англ.)

С помощью кварцевых пружинных весов изучена при 15° кинетика сорбции и десорбции паров H_2O в нижней части гистерезисной петли на пленках целлюлозы (I) толщиной 12—39 μ, полученных гидролизом ацетата I. Сорбция H_2O на I протекает в 2 стадии; первая, быстрая стадия, лимитируется диффузией паров H_2O в толщу I и приводит к достижению квазиравновесного состояния системы; во второй, медленной стадии, скорость которой не зависит от толщины пленки I, происходит разрыв вторичных релаксирующих связей в набухающей I — этот релаксационный механизм напоминает механизм ползучести полимера. Такой двухстадийный диффузионно-релаксационный механизм, по-видимому, может объяснить все аномалии, наблюдающиеся при нестационарном переносе паров в полимерах ниже соответствующих т-р переходов 2-го рода. З. Высоцкий

4012. Письмо редактору. Дубинин М. М., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 3, 392

На основании тщательного эксперим. определения изотерм адсорбции паров C_6H_6 при 20° и N_2 при —195° на активных углях (АУ) 1-го структурного типа установлена применимость ур-ния изотермы Дубинина и Радушкевича. Это позволяет применить метод «мол. щупов» для эксперим. нахождения распределения объема микропор АУ по размерам, если имеется набор в-в с примерно шарообразными молекулами разных размеров, так как в упомянутое ур-ние входит предельный объем адсорбционного пространства, изменяющейся от в-ва к в-ву при наличии эффекта ультрапористости. З. Высоцкий

4013. Упрощенный метод определения удельной поверхности пористых адсорбентов. II. Изотермы *н*-бутана при 0°. Халас, Шай, Венке (Vereinfachte Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von porösen Adsorbentien. II. Isothermen von *n*-Butan bei 0° C. Halász I., Schay G., Wencke K.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 287, № 4-6, 253—260 (нем.)

В предыдущем сообщении (РЖХим, 1957, 44233) было показано, что так называемая чистая теплота адсорбции весьма мало зависит от природы адсорбента. На этом основании для определения уд. поверхности по адсорбции *н*-бутана при 0° предложено рассчитывать емкость монослоя v_{mk} с помощью упрощенного ур-ния БЭТ $v_{mk} = v(1-x)K(x)$, где v — кол-во адсорбированного бутана, x — относительное давление. Функция $K(x) = [1-x)/cx] + 1$ находится графически для различных x. Константа c равна в среднем 13, что соответствует чистой теплоте адсорбции паров *н*-бутана ~ 1400 *ккал/моль*. На примерах железного катализатора и десяти глиноземных адсорбентов показана пригодность этого метода расчета. Отклонение рассчитанной этим методом величины v_{mk} от величин v_m, вычисленных по обычному методу БЭТ, $\leqslant 3\%$. В. Афанасьев

4014. Исследование пористой структуры твердых тел сорбционными методами. III. Весовые методы измерения изотерм сорбции и десорбции паров азота и бензола. Беринг Б. П., Дубинин М. М., Жуковская Е. Г., Сахаров А. И., Серпинский В. В. Ж. физ. химии, 1957, 31, № 3, 712—716 (рез. англ.)

С целью выбора и обоснования наиболее рациональных методов измерения изотерм сорбции (ИС) паров на твердых телах сконструирована усовершенствованная вакуумная установка, позволяющая надежно снимать ИС N_2 при низкой и паров бензола при обычной т-ре весовым методом. Определенные на описанной установке ИС N_2 при —195° на силикагеле и паров бен-

зола при 20° на активном угле практически совпали с соответствующими ИС, снятыми объемным (N_2) или весовым методом на других установках другими авторами (часть II см. РЖХим, 1957, 26362). З. Высоцкий

4015. Об адсорбционных свойствах углеродных адсорбентов. Сообщение 1. Анализ ранее полученных экспериментальных данных. Дубинин М. М., Заверина Е. Д., Тимофеев Д. П., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 6, 670—677

Детально проанализированы эксперим. данные по адсорбции 12 различных в-в на двух образцах активного угля и показано хорошее соответствие с опытом ранее развитой потенциальной теории адсорбции паров на адсорбентах с неоднородной поверхностью. Выяснена роль структуры угля в адсорбционном процессе и показано, что для хорошо адсорбирующихся паров (коэф. активности $\beta \approx 1{,}5$) степень заполнения F объема микропор при больших p/p_s близка к единице независимо от величины структурной характеристики угля B. Адсорбция таких в-в определяется преимущественно суммарным объемом микропор но не их размерами. Для мало адсорбирующихся в-в ($\beta \approx 0{,}5$) при небольших p/p_s величины F малы и резко зависят от B, т. е. от размеров микропор, а объем их играет второстепенную роль. Эти выводы определяют выбор условий активирования углей для тех или иных целей. Б. Беринг

4016. Получение титаносиликагелей и их пористая структура. Неймарк И. Е., Растрененко А. И., Пионтковская М. А. Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 3, 324—332 (рез. англ.)

Разработаны методы приготовления титаносиликагелей (ТСГ) и титаногелей (ТГ) с различной текстурой (суммарная пористость (0,3—2,2 *см³/г*) и содержанием TiO_2 до 22%. Измерением кажущейся и истинной плотностей и снятием изотерм сорбции паров метанола при 20°, по которым вычислены уд. поверхности и распределение пор по радиусам, изучена текстура ТСГ. Показано, что условия получения ТСГ и ТГ влияют на конечную текстуру сухих гелей в том же направлении, что и в случае силикагелей (СГ), откуда сделан вывод об аналогии в механизмах формирования текстуры ТГ, ТСГ и СГ. З. Высоцкий

4017. Метод определения конфигурации органических молекул с помощью «стереоселективных» адсорбентов. Беккетт, Андерсон (A method for the determination of the configuration of organic molecules using «stereo-selective adsorbents». Beckett A. H., Anderson Patricia), Nature, 1957, **179**, № 4569, 1074—1075 (англ.)

На основе описанного ранее метода получения специфич. адсорбентов (РЖХим, 1957, 34093) разработан способ приготовления так называемых стереоспецифич. силикагелей (СГ), по величине адсорбции на которых можно делать вывод о пространственной конфигурации молекул адсорбата (в данной работе — алкалоидов). СГ, полученные в присутствии алкалоида (А) известной конфигурации (напр., правовращающего хинина), обладают значительной селективностью при адсорбции не только этого А, но и близких по хим. строению А, если только последние обладают аналогичным пространственным строением; напр., селективный по хинину СГ лучше адсорбирует также правовращающий цинхонидин, чем хинидин и цинхонин (левовращающие изомеры хинина и цинхонидина соответственно). Сообщается об успешном получении стереоселективных адсорбентов для различения оптич. и геометрич. изомеров нескольких классов органич. соединений. З. Высоцкий

4018. Исследование поверхностных свойств фосфатных материалов методом изотопного обмена. I. Рудный фосфат. Кано-Руис, Талибуден (Surface properties of phosphate materials by isotopic exchange. I.— Rock Phosphate. Cano Ruiz J., Talibudeen O.), J. Sci. Food and Agric., 1957, 8, № 5, 305—308 (англ.)

Изучена кинетика изотопного обмена между 9 апатитовыми минералами (АМ) из различных месторождений и р-ром, содержащим радиоактивный Р. Предполагая, что быстрый обмен обусловлен поверхностными группами PO_4^{-3}, и принимая площадь, занимаемую группой PO_4^{-3}, равной 20 A^2, авторы вычислили уд. поверхность S АМ, оказавшуюся в несколько раз меньшей, чем S, вычисленная по изотермам адсорбции N_2. З. Высоцкий

4019. Адсорбция радиоактивных изотопов на минералах для целей обогащения руд. Халфави, Сенфтл (Adsorption of radionuclides on minerals for ore benefication purposes. Halfawy M., Senftle F. E.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **12**, № 3-4, 196—205 (англ.)

Изучена адсорбция радиоактивных изотопов Ag, Zn, Pb, Bi, Po, Na, Tl, Ca, Cu, Sr, Y из разб. водн. слабокислых р-ров на минералах: галените, сфалерите, пирите, кварце, берилле, барите, кальците и на граните. Показано, что адсорбция, как правило, завершается в течение 10 мин. В ряде случаев адсорбция селективна: при примерно одинаковой поверхности кусков минералов разница в адсорбированном кол-ве изотопа достигает двух порядков. Авторы считают, что при правильном выборе короткоживущих изотопов можно использовать адсорбцию их на некоторых минералах с последующим разделением с помощью механич. устройства для обогащения руд. И. Слоним

4020. О молекулярном механизме действия реагентов-собирателей при закреплении зерен на пузырьках. Классен В. И., Цветн. металлы, 1957, № 7, 9—13

Взаимодействие этилксантогената с галенитом исследовано двумя путями: нанесением капли водн. р-ра ксантогената, содержащего радиоактивный изотоп S^{35}, на шлифованную поверхность галенита и получением отпечатка шлифа на фотопластинке и авторадиографич. методом. Этими опытами экспериментально установлена возможность повышения конц-ии реагента, состоящего из дифильных молекул, в зоне 3-фазного контакта минер. зерен с пузырьками воздуха. Сделан вывод о принципиальной возможности непосредственного перемещения собирателя по поверхности пузырька и минерала, а не только через р-р. Дальнейшее развитие представлений о конц-ии реагентов-собирателей в зоне 3-фазного контакта может сыграть большую роль в разработке теории флотации. М. Липец

4021. Газожидкостная распределительная хроматография. Паттон, Льюис, Кей (Gas-liquid partition chromatography. Patton H. W., Lewis J. S., Kaye W. I.), J. Tennessee Acad. Sci., 1957, **32**, № 3, 185—197 (англ.)

Обзор. Библ. 29 назв. Н. Ф.

4022. Газовая хроматография. I-а. Есаян, Есаян (Cromatografia gazelor. Nota I-a. Esayan L., Esayan Mariana), Rev. chim., 1957, **8**, № 7, 447—452 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Обзор. Библ. 9 назв.

4023. Газовая хроматография. Рей (Gas chromatography. Ray N. H.), Nature, 1957, **180**, № 4583, 403—405 (англ.)

Обзор. Библ. 20 назв.

4024. К теории хроматографии на бумаге непрерывно разбавляемыми элюентами. I. Движение и распределение жидкостей на бумаге. Зичи, Сентйоби (A hígitásos papírkromatigráfia elméletéhez. I. Folyadékok mozgása és eloszlása a papírban. Zichy

Ernő, Szentjóbi Ottó), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 4-5, 104—109 (венг.; рез. нем.)

Измерено распределение жидкостей на хроматографич. бумаге и дано объяснение процессам, происходящим вблизи поверхности жидкости и на границе фронта жидкости. Выведены ф-лы, с помощью которых можно определить соотношение кол-в неподвижной и подвижной жидких фаз. Исходя из различия в распределении жидкостей, имбибирующих и неимбибирующих аморфную целлюлозу, определены значения уд. емкости капилляров бумаги и аморфной целлюлозы для жидкостей. На основе этих данных могут быть вычислены скорости перемещения фронта жидкости при ее капиллярном поднятии. Эти скорости могут быть измерены экспериментально при помощи индикаторов. Резюме авторов

4025. Основы хроматографии на бумаге. Аврамова (Основи на книжната хроматография. Аврамова Б.), Фармация (Бълг.), 1957, 7, № 3, 5—9 (болг.)

4026. Катарометрическое измерение числа теоретических тарелок в газовой хроматографии. Бохемен, Пернелл (Katharometric measurement of theoretical plate numbers in gas chromatography. Bohemen J., Purnell J. H.), Chemistry and Industry, 1957, № 25, 815—816 (англ.)

«Инверсия пиков» при применении для газовой хроматографии газоанализаторов, основанных на теплопроводности (катарометров), может объясняться либо наличием максимума или минимума на изотермах теплопроводности смесей, либо изменением наклона изотерм при изменении т-ры. Авторы считают последнее объяснение более широко приложимым. В области инверсии невозможно измерять эффективность хроматографич. колонок. При применении полиэтиленгликоля для силоцеле для пара ацетона в N_2 максимум чувствительности лежит при т-ре нити $t \sim 200°$, выше этой т-ры число теоретич. тарелок, вычисленное по ур-нию Глюкауфа (РЖХим, 1956, 546), неправильно. При $t = 390°$ пики совершенно отсутствуют. Аналогичные результаты получены и для других в-в полярного и неполярного характера. Ввиду этого следует критически относиться к результатам хроматографич. анализа с применением катарометров с CO_2 и N_2 в качестве газов-носителей, особенно при высоких т-рах. Б. Анваер

4027. Экспериментальное изучение процессов обмена у различных глинистых минералов. Морель (Étude expérimentale des phénomènes d'échange sur différents minéraux argileux. Morel R.), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1957, A8, № 1,5—90 (франц.; рез. англ., нем., русск.)

Изучена адсорбция ионов разных размеров водн. суспензиями каолина, галоизита, монтмориллонита, вермикулита, флогопита, сепиолита, почвенной глины. Сняты изотермы адсорбции ионов на минералах, взятых в Ca-форме, изотермы десорбции и составлены балансы всех участвующих в процессе ионов. Определена катионообменная емкость минералов; показано, что метод Хиссинка в ряде случаев дает завышенные значения. При обмене ионов малых и средних размеров соблюдаются стехиометрич. соотношения как для индивидуальных ионов, так и для смесей. Из р-ров полиаминов с большим катионом — додецилпропилендиамина, додецилпропилентетрамина и поливиниламина — минералы поглощают избыток катиона. При этом десорбируется кол-во Ca^{2+}, равное катионообменной емкости, одновременно адсорбируются из р-ра анионы до эквивалентности поглощенному избытку крупного катиона. И. Слоним

4028. Катионный обмен в глине и почве. Викландер (Katjonbyte i ler och jord. Wiklander Lambert), I. V. A. tidskr., 1955, 26, № 5, 198—207 (шведск.)

4029 К. Хемосорбция. Труды симпозиума, организованного Британским Химическим обществом (Университетский колледж Сев. Стаффордшайра, Киль, Стаффордшайр, 16—19 июля 1956 г.). Гарнер (Chemisorption: proceedings of a symposium held at the University College of North Staffordshire, Keele, Staffordshire, by the Chemical Society, 16—19 July 1956. Ed. Garner W. E. London, Butterworths Scient. Publs, 1957, XII, 277 pp., ill., 50 sh.) (англ.)

4030 К. Основы хроматографии. Кассиди (Fundamentals of chromatography. Cassidy Harold Gomes. New York — London, Interscience, 1957, XVII, 447 pp., ill., 78 sh.) (англ.)

4031 К. Хроматография. Принципы и применения. Изд. 2-е, пересм. и доп. Ледерер, Ледерер (Chromatography. A review of principles and applications. 2nd, compl. rev. and enl. ed. Lederer Edgar, Lederer Michael. Amsterdam. Elsevier publ. Cy, 1957, XX, 712 pp., 37.50 fl.) (англ.)

4032 Д. Изучение адсорбции и десорбции на жидких поверхностях. Сарага-тер-Минассян (Contribution à l'étude de l'adsorption et de la désorption aux surfaces liquides. Saraga-ter Minassian Lisbeth. Thèse, doct. sci. phys., Fac. sci. Univ. Paris. Besançon, Impr. Jacques et Demontrond, 1956 (франц.)

4033 Д. Исследование адсорбционных фаз. Бутийон (Contribution à l'étude des phases adsorbées. Boutillon Gabriel. Thèse, ingr.— doct., Fac. sci. Univ. Lyon, 1955 (франц.)

См. также: Адсорбция 3657, 3731, 3887—3889, 3896, 3966, 5260, 5265, 5309. Поверхн. натяжение 3827, 4892. Исслед. поверхностей 3899, 3962, 4898, 4933. Хроматография 4265, 4362, 4374, 4382, 4384, 4446, 4448; 1406—1408Бх, 1415Бх, 1418Бх. Ионный обмен 4062, 4102, 4332, 4433. Электрофорез 4447, 4449, 4460; 1397Бх, 1409—1413Бх. Тонкие пленки 3655, 3671, 3683, 3701, 3967, 3969, 3972

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

4034. Влияние электролитов на структурно-механические свойства бентонитовых суспензий. Усков И. А. Коллоидн. ж., 1957, 19, № 4, 511—514 (рез. англ.)

Электролиты, даже в малых конц-иях, вызывают структурообразование водн. суспензий (С) аскангеля. В течение первых суток после прибавления электролитов к С показатели прочности упругости и вязкости структуры С возрастают в десятки раз. В дальнейшем эти показатели увеличиваются не так быстро, но они продолжают изменяться даже через месяц. Малые конц-ии хлоридов и сульфатов Ca и Na вызывают резкое увеличение структурно-механич. констант С за счет коагуляционного структурообразования. Конц-ии, необходимые для достижения равной степени структурирования, качественно находятся в соответствии с правилом Шульце — Гарди. Сульфаты Na и Ca являются более сильными коагуляционными структурообразователями, чем соответствующие хлориды. Резюме автора

4035. Изучение коллоидных силикатов. Часть I. Кондуктометрическое и потенциометрическое изучение образования силикатов железа. Ядава,

Гхош (Studies in colloidal silicates. Part I. Conductometric and potentiometric study of the formation of ferric silicates. Yadava K. L., Chosh S.), Kolloid-Z., 1957, **153**, № 1, 39—40 (англ.; рез. нем.)

При прибавлении р-ра силиката Na (I), содержащего избыток щелочи, к р-ру $FeCl_3$ (II) при т-ре 32° электропроводность λ вначале уменьшается из-за р-ции нейтр-ции HCl, образовавшейся при гидролизе II. Затем λ возрастает, и образуется смесь гидроокиси Fe (III), силиката Fe и кремневой к-ты (IV). Через некоторое время двойной силикат Fe и Na выпадает в осадок и λ уменьшается до тех пор, пока кол-во прибавленной щелочи не будет эквивалентно кол-ву II. При взаимодействии разб. р-ров образуется больше III и IV. Перегиб на кривой pH, вследствие образования IV, наблюдается при прибавлении более чем эквивалентного кол-ва I. И. Слоним

4036. Электропроводность пористых тел. Системы ионообменная смола — растворитель. Сауэр, Саутуик, Спиглер, Уилли (Electrical conductance of porous plugs. Ion exchange resin — solution systems. Sauer M. C., Jr, Southwick P. F., Spiegler K. S., Wyllie M. R. J.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 10, 2187—2193 (англ.)

Измерена уд. электропроводность K_0 колонок с ионообменной смолой амберлит *IR*-120, заполненных р-рами KCl, NaCl, $CaCl_2$, HCl, $AgNO_3$ различных кон-ций. Выведено ур-ние зависимости K_0 от уд. электропроводности р-ра K_w и твердых частиц K_R: $K_0=[K_R K_w/(xK_R+yK_w)]+ + K_R/z+K_w/F$ (1). Указаны способы расчета по эксперим. величинам K_0 входящих в ур-ние (1) параметров x, y, z, F, характеризующих геометрию засыпки. При учете равновесия Доннана между р-ром и частицами ур-ние (1) удовлетворительно описывает эксперим. данные и может быть использовано при изучении структуры осадочных пород, почвы, дерева и других пористых систем, содержащих проводящий р-р. И. Слоним

4037. Исследование электроосмоса на капиллярных системах различного заряда и структуры. Григоров О. Н., Тихомолова К. П. Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 4, 406—411 (рез. англ.)

Установившийся электроосмотич. поток жидкости возникает в порошковой диафрагме при определенном отношении длины столбика порошка к сечению капилляров. Это отношение возрастает с увеличением размеров частиц порошка и уменьшается с увеличением заряда поверхности, характеризуемого величиной электрокинетич. потенциала. Отношение величин максим. электроосмотич. поднятий для диафрагм с частицами различных размеров пропорционально квадрату обратного отношения радиусов капилляров, что соответствует ф-ле классич. теории. Резюме авторов

4038. Экспериментальная проверка выражения Овербека для суспензионного эффекта. Блоксма (An experimental test of Overbeek's treatment of the suspension effect. Bloksma A. H.), J. Colloid Sci., 1957, **12**, № 2, 135—143 (англ.)

Измерены потенциалы стеклянного, каломельного и AgCl-электродов в суспензиях (С) монтмориллонита и каолинита и в их диализатах. Показано, что величина суспензионного эффекта — разности между э. д. с. в С и в равновесном с ней р-ре, может быть, в первом приближении, получена расчетом по методу Овербека (РЖХим, 1955, 7301). Наблюдаемые расхождения между эксперим, и вычисленными величинами связаны, во-первых, с тем, что при расчете для подвижности адсорбированных на частицах ионов K^+ взяты величины, полученные в диффузионных опытах с Na^+, и, во-вторых, повышенной конц-ией электролита в переходном слое между солевым мостиком и С. Никакого измеримого капиллярного эффекта — изменения э. д. с. при перемещении жидкостного соединения между конц. р-ром KCl и разб. р-ром из широкой трубки в капилляр — обнаружить не удалось. Анализ результатов, полученных Лузье (Loosjes R., Chem. Weekbl. 1950, **46**, 902), показывает, что в его опытах кажущийся капиллярный эффект вызывался, по-видимому, утечками тока. И. Слоним

4039. Флокуляция, оседание и фильтрация фосфатных шламмов. IV Флоккуляция под действием смол и полиэлектролитов и их влияние на скорость фильтрации. Ла-Мер, Стелли, Ли Пуи-Кум (Flocculation, subsidence, and filtration of phosphate slimes. IV. Flocculation by gums, and polyelectrolytes and their influence on filtration rate. La Mer Victor K., Smellie Robert H., Jr, Lee Pui-Kum), J. Colloid Sci., 1957, **12**, № 2, 230—239 (англ.)

Флоккуляция и фильтрование фосфатных урансодержащих шламмов (часть III, РЖХим, 1957, 47625) могут быть ускорены прибавлением смол и полиэлектролитов. Флоккулирующие агенты (ФА) должны быть растворимы в воде, иметь в молекуле группы (OH или COO−), способные химически или физически связываться с поверхностью частиц и иметь достаточно длинную цепь для образования мостиков между частицами. Изучено около 200 полимерных ФА и выбрано 12 наиболее эффективных из них. Характер флоккуляции в значительной степени зависит от способа смешивания р-ра ФА со шламмом, главным образом от характера перемешивания. Для каждого ФА имеется относительно узкий интервал конц-ий (в пределах 30—1500 ч. на 1 млн.), в котором его эффективность максимальна. С увеличением конц-ии ФА сверх этой оптимальной средний размер образующихся при флоккуляции агрегатов уменьшается, и длительность фильтрации возрастает. И. Слоним

4040. Анализ кривой нейтрализации коллоидной резорцинформальдегидной смолы. Гупта (On the analysis of the neutralisation curve of the colloidal resorcinol formaldehyde resin. Gupta S. L.), Sci. and Culture, 1957, **22**, № 11, 635—637 (англ.)

Описанный автором ранее (РЖХим, 1957, 14991) метод расчета констант диссоциации по кривым нейтр-ции кол. к-т распространен на случай двухосновных к-т, у которых константы диссоциации двух групп значительно различаются между собой. Показано, что в этом случае кривая титрования должна иметь излом или точку перегиба. Кривая такого типа эксперим. получена при титровании Н-формы кол. р-ра резорцинформальдегидной смолы. Ее анализ дает два ряда p*K*, так как две OH-группы резорцина в смоле обладают различной кислотностью. И. Слоним

4041. Анализ кривой нейтрализации коллоидного амберлита IR 100. Гупта (On the analysis of neutralisation curve of the colloidal amberlite IR 100. Gupta S. L.), Sci. and Culture, 1957, **22**, № 12, 693—695 (англ.)

Анализ кривой нейтр-ции кол. р-ра ионообменной смолы амберлит IR 100 в Н-форме показывает, что вначале нейтрализуются имеющиеся в смоле $-CH_2SO_3H$-группы, а затем уже фенольные OH-группы. Методом автора (РЖХим, 1957, 14991) рассчитаны значения констант диссоциации и построена теоретич. кривая нейтр-ции, почти точно совпадающая с опытной. И. Слоним

4042. Образование мицелл поверхностно-активных веществ в полярных органических растворителях. Сата, Сасаки (Die Mizellbildung von oberflächenaktiven Substanzen in polaren organischen Lösungsmitteln (Vorläufige Mitt.). Sata Naoyasu, Sasaki Hiroji), Kolloid-Z., 1957, **152**, № 1, 76—77 (нем.)

Спектральным методом установлено образование мицелл (М) цетилпиридинийхлорида, бензолсульфоната Na (I) и азобензола в полярных р-рителях — метаноле, этаноле, пропаноле, хлороформе, воде и др. Крит. конц-ия мицеллообразования цетилпиридинийхлорида C(кр.) $\approx 10^{-3}$ *M*. В плохих р-рителях М образуются при значительно более низких конц-иях. Показано, что повышение растворимости труднорастворимых в воде соединений при добавлении к ним I вызвано растворением этих в-в в М I. Э. Казбеков

4043. Исследование мицелл спектроскопическим методом. IV. Влияние добавок посторонних соединений на мицеллы поверхностно-активных веществ в водных растворах. Сата, Сасаки (Mizell-Untersuchung mit spektroskopischer Methode. IV. Der Einfluß eines Zusatzes fremder Verbindungen aut Mizellen oberflächen-aktiver Substanzen in wässeriger Lösung. Sata Naoyasu, Sasaki Hiroji), Kolloid-Z., 1957, 153, № 1, 41—44 (нем.)

Исследовано поглощение света азобензолом (I) в водн. р-рах поверхностно-активных в-в (ПАВ). В р-рах ионных и неионных детергентов поглощение I возрастает при добавлении высших спиртов, что объясняется соответственно уменьшением электрич. отталкивания и увеличением плотности упаковки мицелл (М) или уплотнением структуры М за счет вытеснения из них воды. Аналогичный эффект наблюдается при добавлении электролитов к р-рам ионных ПАВ. При добавлении низших спиртов поглощение неионными ПАВ уменьшается, что объясняется увеличением растворимости углеводородных частей ПАВ, вследствие чего М становятся более рыхлыми и содержание воды в них возрастает. Поглощение ионными ПАВ в этом случае усиливается, так как при этом затрудняется их диссоциация и уменьшается содержание воды. При увеличении конц-ии низших спиртов до $>10\%$ поглощение возрастает как в случае ионных, так и неионных ПАВ, что является следствием непосредственного взаимодействия I со спиртом. Часть III см. РЖХим, 1957, 50946. Э. Казбеков

4044. Изучение коллоидных свойств натриевых солей эфиров сульфоянтарной кислоты. 1. Эфиры низших алифатических спиртов. Кучер Р. В., Яворовский А. А., Ковбуз М. А. Коллоидн. ж., 1957, 19, № 4, 454—458 (рез. англ.)

Исследованы изотермы поверхностного натяжения водн. р-ров Na-солей диметилового, диэтилового, дибутилового и диизоамилового эфиров сульфоянтарной к-ты. В исследованном ряду заметная поверхностная активность начинается с дибутилового эфира. У низших трех членов мицеллообразование в водн. р-рах проявляется в незначительной степени, что подтверждается найденными методом светорассеивания значениями крит. конц-ии мицеллообразования и мицеллярного веса. Диизоамиловый эфир обладает отчетливо выраженными колл. свойствами. В ряду водн. р-ров низших эфиров сульфоянтарной к-ты сопряженная растворимость судана III начинает заметно возрастать с дибутилового эфира и особенно велика в случае диизоамилового эфира. Резюме авторов

4045. Выделение тепла в начальный период гидратации цемента с добавками пластификатора. Лукьянова О. И., Сегалова Е. Е., Ребиндер П. А. Коллоидн. ж., 1957, 19, № 4, 459—464 (рез. англ.)

Разработана методика колич. исследования начального тепловыделения при гидратации цемента (I) в условиях цементного теста, затворяемого внутри калориметра. Исследована кинетика тепловыделения на начальной стадии гидратации безгипсовых I с разным содержанием трехкальциевого алюмината и влияние на кинетику тепловыделения добавок гидрофильного пластификатора ССБ в кол-ве 0,1—1,0% от веса I. Индукционный период гидратации I (по тепловыделению) возрастает с увеличением добавки ССБ, что вызывает появление индукционного периода структурообразования такой же продолжительности. Для широкой области добавок ССБ наблюдается прирост начального тепловыделения по сравнению с цементным тестом, не содержащим пластификатора, что вызывает повышение прочности кристаллизационной структуры гидроалюмината на соответствующей стадии структурообразования. Резюме авторов

4046. Влияние концентрации на вязкость растворов желатины. Бенеш (Vliv koncentrace na viskositu želatinových roztoků. Beneš Jaroslav); Chem. průmysl, 1957, 7, № 7, 385—386 (чешск.; рез. русск., англ.)

Изучено влияние конц-ии *c* на вязкость η р-ров желатины в пределах *c* 2—10% при 35 и 45° и давл. 10—160 *г/см*^{2}. Найдена эмпирич. ф-ла $\eta = A \exp kc$, где *A* и *k* — константы. Резюме автора

4047. Своеобразное изменение комплексов основных хлоридов хрома при их взаимодействии с коллагеном. Густавсон (Unique complex change in basic chromium chlorides on their interaction with collagen. Gustavson K. H.), Chemistry and Industry, 1957, № 31, 1070—1072 (англ.)

В р-рах основных хлоридов хрома при средних конц-иях (1 *г-экв* Cr/*л*) весь хлор присутствует в ионной форме, во внешней сфере комплексов эмпирич. ф-лы $Cr_2(OH)_2Cl_2 \cdot 2\,NaCl$. Но при дублении этими р-рами в полученной коже содержатся соединения с комплексно связанными хлорогруппами. При pH 8,2 ионный Cl полностью извлекается, и оставшийся хромированный коллаген содержит один атом Cl на два атома Cr, что соответствует фиксации комплексов состава (ClCrOCrOH)$<$. В свободном р-ре такие комплексы образуются лишь при конц-ии 6—8 *г-экв* Cr/*л*. Автор считает, что переход хлора из внешней сферы комплексов во внутреннюю связан с увеличением конц-ии р-ра в поверхностном слое коллагена. И. Слоним

4048. Влияние температуры на величину и скорость набухания агара. Мишин В. П., Вердеревская Н. Д. Коллоидн. ж., 1957, 19, № 4, 472—477 (рез. англ.)

При помощи авторегистрирующего прибора изучена зависимость величины и скорости набухания (Н) агара в воде и р-рах солей лиотропного ряда от т-ры *T*. Если процесс Н не осложнен растворением, то величина Н возрастает с *T*, в противном случае политерма $\Delta V_\infty = f(T)$ проходит через максимум, смещающийся в сторону более низких *T* при переходе к средам, в которых температурный коэф. растворимости набухающего в-ва прогрессивно увеличивается. Скорость Н с увеличением *T* возрастает незначительно; температурный коэф. скорости Н близок к единице и зависит от природы жидкости и от температурного интервала. Резюме авторов

4049. Желатинизация кремневой кислоты и продуктов реакции обмена силиката натрия и хлоридов железа и хрома. Ядава, Гхош (Studies in gelation of silicic acid and the products obtained in the metathesis of sodium silicate and chlorides of iron and chromium. Yadava Kanhaiya Lal, Ghosh Satyeshwar), Kolloid-Z., 1957, 153, № 1, 40—41 (англ.; рез. нем.)

Время желатинизации *t* кремневой к-ты и продуктов, получаемых при р-ции обмена между силикатом Na и $FeCl_3$ или $CrCl_3$, сильно зависит от pH и минимально при некотором, зависящем от конц-ии значении pH, соответствующем оптим. условиям полимеризации. Показано, что миним. значение *t* (*t*(мин.))

меняется с конц-ией кремнезема в системе C по ур-нию $1/t$(мин.) $= A \exp (BC)$, где A и B — постоянные. Это же ур-ние описывает зависимость t(мин.) от C при $pH = const$. И. Слоним

4050. О действии защитных коллоидов суспензий глин и талька. Нурмухамедов Ф. Н., Тр. Ташкентск. с.-х. ин-т, 1957, вып. 8, 119—124

Изучено влияние защитных коллоидов: камеди урюка, агар-агара и желатины (I) — на структурно-механич. свойства водн. суспензий (С) кувасайской глины и кара-калпакского талька. Камедь урюка и агар-агар, адсорбируясь на поверхности частиц, гидрофилизируют их. Вследствие стабилизации С замедляется скорость фильтрации и уменьшается седиментационный объем С. Особенно сильно стабилизация проявляется в С талька, частицы которого анизотропны, и меньше — в С глины, у которой частицы достаточно гидрофильны и без защитного коллоида. I в малых конц-иях уменьшает агрегативную устойчивость С, увеличивает объем осадка и скорость фильтрации; большие конц-ии I вызывают частичную стабилизацию С. И. Слоним

4051. Абсолютные измерения удельных поверхностей посредством рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Дюриф (Essais de mesure absolue de surfaces spécifiques par la diffusion des rayons X aux petits angles. Durif Simone), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 7-8, 633—636 (франц.)

Описано применение метода рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами для измерения уд. поверхности пористых или порошкообразных в-в. Результаты хорошо согласуются с полученными по методу БЭТ, или, в ряде случаев, с геометрич. величиной поверхности, определенной гранулометрич. методом для образцов сажи, аморфного кремнезема и измельченного кварца. Метод применен к образцам кокса и угля. Резюме авторов

4052. Исследование суспензий. Оптическая гранулометрия суспензий. Доньон, Сюке (Granulométrie optique de suspensions. Dognon André, Suquet Pierre), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 2, 166—168 (франц.)

Приводятся расчеты, показывающие, что сравнение монохроматич. потоков, рассеянных соответственно суспензией (С) из достаточно больших идентичных поглощающих частиц и С из агрегатов этих частиц, позволяет определить объемную конц-ию агрегатов m и среднюю степень агрегации n. Расчеты проверялись при сопоставлении рассеяния от С красных кровяных шариков и соответствующих проб крови. Показано, что для такой системы $m = 3 \cdot 10^6$ $см^{-3}$ и $n = 16$. С. Френкель

4053. Расчет удельной поверхности минеральных порошков на основании их гранулометрического анализа. Гун Юй-лэй, У Цзинь-вэй (根據顆粒分析結果計算礦物粒料比面的方法. 龔雨雷, 吳晉偉), 同濟大學學報, Тун-Цзи дасюэ сюэбао, Научн. ж. Политехн. ин-та Тун-Цзи, 1957, № 2, 81—92 (кит.; рез. русск.)

Описан метод косвенного определения уд. поверхности различных минер. порошков на основании их гранулометрич. анализа, без применения каких-либо спец. приборов и оборудования. Разработанный авторами метод усреднения геометрич. диаметра частиц позволяет вывести точные и простые ф-лы для раздельного вычисления уд. поверхности песка и грунта. По резюме авторов

4054. Об аэрозолях. Кукулеску (Despre aerosoli. Cuculescu V.), Farmacia (Romîn.), 1957, **5**, № 3, 208—211 (рум.)

4055 К. Флотация. Изд. 2-е. Годен (Flotation. 2nd ed. Gaudin Antoine Mark. New York — London, McGraw-Hill, 1957, X, 573 pp., ill., 94sh.) (англ.)

См. также: *Химия высокомолекулярных в-в* **и рефераты.** Применение насоса для получения пены 4904. Глинистые суспензии 5311, 5312. Коллоидные св-ва глин 5316. Новые возможности применения битумных эмульсий 5458. Коллоидно-химические св-ва растительной клетки 2052Бх

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

4056. Галлий как побочный продукт извлечения германия из газовой воды. I. Инагаки, Мория, Ямаути (ガス液よりゲルマニウムを製造する際の副產物としてのガリウム. 第.1報. 稻垣勝, 守屋茂雄, 山口卓也), 炭研, Танкэн, J. Coal Res. Inst., 1957, 8, № 1, 1—7 (японск.; рез. англ.)

4057. Некоторые свойства металлического нептуния. Элдред, Кертис (Some properties of neptunium metal. Eldred V. W., Curtis G. C.), Nature, 1957, **179**, № 4566, 910 (англ.)

Для устойчивой при комнатной т-ре ромбич. α-фазы Np найдены $\varrho^{20} = 20{,}2$, C_p (для 29—99° C) $= 0{,}0319$ *кал* $г^{-1}$ $град^{-1}$. Величина плотности понижена против теоретич. (ϱ 20,45) из-за наличия примесей. Определение твердости методом Мейера привело к выражению $L = 360\ d^{2,19}$, где L — нагрузка в *кг* и d — диаметр шара; ф-ла годна для $L > 15$ *кг*. Твердость по Виккерсу равна 355. При одинаковых условиях Np более тверд, чем U. Вычисленное предельное сопротивление Np составляет 11—14 *т/см²*. И. Рысс

4058. Амиды и нитриды металлов. Часть 33. Об амиде калия. Юца, Лидтке (Über Metallamide und Metallnitride. 33. Mitteilung. Zur Kenntnis des Kaliumamids. Juza Robert, Liedtke Hans), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **290**, № 3-4, 205—208 (нем.)

Тензиметрически показано, что KNH_2 (I) образует при низких т-рах кристаллоаммиакат $KNH_2 \cdot 2NH_3$, давление диссоциации которого равно 52 *мм* рт. ст. при —65° и 175 *мм* рт. ст. при —53°. Обладающий низшей симметрией I переходит при т-ре $> 50°$ в куб. β-форму (решетка NaCl); a $6{,}11_5$ kX при 100° и $6{,}15_5$ kX при 160°. Часть 32 см. РЖХим, 1957, 7345. И. Рысс

4059. Условия образования силикатов бария. 3. Получение и свойства трехбариевого силиката. Глушкова В. Б., Келер Э. К., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 6, 1254—1258

Синтезирован Ba_3SiO_5 и определены его важнейшие оптич. константы. Показано, что Ba_3SiO_5 и Sr_3SiO_5 кристаллизуются в гексагональной сингонии с параметрами элементарных ячеек: Ba_3SiO_5 : a $15{,}62 \pm 0{,}20$, c $7{,}19 \pm 0{,}04$ kX; Sr_3SiO_5 : a $15{,}06 \pm 0{,}41$, c $6{,}89 \pm 0{,}08$ kX. Часть II см. РЖХим, 1957, 73898. Резюме авторов

4060. **Экстракция йодной ртути. Мозер, Войт** (The extraction of mercury (II) iodide. Moser Herbert C., Voigt Adolf F.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 4, № 5-6, 354—357 (англ.)

С применением радиоактивного индикатора Hg^{203} изучена экстракция HgJ_2 бензолом при 25° из водн. р-ров, содержащих 0,001—0,02 *M* KJ и 0,001—0,02 *M* HNO_3, при ионной силе $\mu = 0,03$ и общей конц-ии Hg $\sim 10^{-5}$—-10^{-4} *M*. Показано, что в бензольной фазе присутствуют лишь молекулы HgJ_2. В водн. фазе имеют место равновесия HgJ_2 (водн.) $+ J^- \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} HgJ_3^-$; HgJ_2 (водн.) $+ 2J^- \overset{K_2}{\rightleftarrows} HgJ_4^{2-}$. Константа экстракции $E_0 = [HgJ_2]$ (бзл.) / $[HgJ_2]$ (водн.) $= 47,2$. Кажущиеся значения констант образования комплексов $K_1 = (5,05 \pm 0,12) \cdot 10^3$ и $K_2 = (7,24 \pm 0,11) \cdot 10^5$. Рассчитанные по ур-нию Дебая — Хюккеля коэф. активности J^-, HgJ_3^- и HgJ_4^{2-} при $\mu = 0,03$ равны соответственно 0,84; 0,85 и 0,52, что дает для термодинамич. значений констант образования $K_1 = (5,1 \pm 0,2) \cdot 10^3$ и $K_2 = (5,4 \pm 0,2) \cdot 10^5$. И. Слоним

4061. **Об устойчивости анатаза. Кнолль, Кюнхольд** (Über die Stabilität des Anatas. Knoll H., Kühnhold U.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 14, 394 (нем.)

Вливанием разб. р-ров нитрата, хлорида, сульфата и фторида титана в конц. водн. р-р NH_3 получены препараты анатаза (I), содержащие $\sim 0,1\%$ соответствующих анионов. Методом дифференциального термич. анализа и рентгенографич. методом изучено превращение этих образцов I, а также препарата I, полученного гидролизом тетраэтилового эфира титановой к-ты и содержащего примесь брукита, в рутил. Переход анатаз → рутил для I, не содержащего анионов, происходит при 620—690°; для I с NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, F^- соответственно при 620—700, 660—810, 710—840, 790—1010°, что подтверждает стабилизирующее действие анионов. И. Слоним

4062. **Исследование константы диссоциации фторобериллат-иона (BeF_4^{2-}) методом ионного обмена. Рай** (Studies on the dissociation constant of the fluoberyllate (BeF_4^{2-}) ion by the method of ion-exchange. Ray Asit Kumar), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 9, 279 (англ.)

В результате исследования с применением метода ионного обмена (Schubert J., J. Phys. Chem., 1948, 52, 340; Schubert J. и др., J. Biol. Chem., 1950, 185, 387; J. Phys. Chem., 1952, 56, 113) установлено, что в присутствии большого избытка ионов F^- Be(2+) находится в р-ре в виде иона BeF_4^{2-}. Нет доказательств образования иона BeF_3^- в водн. р-рах при низких конц-иях F^-. И. Рысс

4063. **Некоторые физические и химические свойства пентафторида ванадия. Кларк, Эмелеус** (Some physical and chemical properties of vanadium pentafluoride. Clark H. C., Emeléus H. J.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2119—2122 (англ.)

VF_5 (I) получен действием F_2 на V в стеклянной аппаратуре (РЖХим, 1957, 40852). Т. пл. I равна 19,5±0,5°, давление пара от —20 до 45° описывается ур-ниями: для сублимации $\lg p$ (*мм*) $= 11,049 - 2608/T$, для испарения, $\lg p$ (*мм*) $= 10,430 - 2423/T$; отсюда т. кип. 48,3±1°, ΔH плавления 11,94 и ΔH испарения 10,64 *ккал/моль*, константа Трутона 33,1. Резкое отличие найденных величин т. пл. и т. кип. от старых данных (Ruff, Lickfett, Ber. dtsch. Chem. Ges., 1911, 44, 2539), по мнению авторов, вызвано тем, что исследованный Руффом образец был сильно загрязнен VOF_3. Электропроводность ($\varkappa$) I растет между 25 и 45° от 2,43 до $6,20 \cdot 10^{-4}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$; $\varkappa$ линейно зависит от $1/T$ и возрастает при прибавлении KF до $8,1 \cdot 10^{-4}$ при 25°. Высокое значение константы Трутона и $\varkappa$ жидкого I объяснены диссоциацией $2I \rightleftarrows VF_4^+ + VF_6^-$. Мол. вес пара I равен 148. CCl_4 количественно фторируется избытком I при комнатной т-ре, образуя главным образом CCl_3F; в тех же условиях CBr_4 и CJ_4 фторируются медленнее, в основном до CF_4. I является более энергичным фторирующим средством, чем JF_5. И. Рысс

4064. **О строении ренид-иона. Кобл** (On the structure of the rhenide ion. Cobble J. W.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 6, 727—729 (англ.)

На основании результатов термодинамич. расчетов, для которых использованы как известные величины, так и приближенно оцененные (теплота гидратации Re^-, сродство Re к электрону, энергии решеток ионных ренидов), автор приходит к выводу, что гидратированный (в смысле ион-дипольного взаимодействия) ион Re^-, а также безводн. твердые рениды не могут быть устойчивыми. Предположено, что существующий в р-рах ион имеет ф-лу $H_8ReO_4^-$ и что устойчивость «гидратированных» твердых ренидов вызвана образованием dsp^2-связей между Re^- и $4H_2O$. По мнению автора, не исключена возможность образования ионов $Ta(H_2O)_8^-$ и $Tc(H_2O)_4^-$. И. Рысс

4065. **О строении различных форм гидрата закиси кобальта. Краузе, Божешковский, Вольский** (O strukturze wodorotlenków kobaltawych. Krause Alfons, Borzeszkowski Edmund, Wolski Włodzimierz), Roczn. chem., 1956, 30, № 3, 671—680 (польск.)

Строение голубой, зеленой, розовой и черно-коричневой форм гидрата закиси кобальта (I) и CoO изучалось с применением метода рентгеноструктурного анализа, а также хим. методами (р-ция связывания Ag и каталитич. обесцвечивание индигокармина). Описано получение различных форм I, черного CoO и продуктов р-ции связывания Ag. Установлено, что наибольшее связывание Ag имеет место в случае розовой формы I; черно-коричневая форма I и CoO совершенно не связывают Ag. На рентгенограммах продуктов, содержащих Ag, с отношениями Ag_2O : : CoO = 1 : 2,5 и Ag_2O : CoO = 1 : 4,2 отсутствуют линии Ag_2O, металлич. Ag и I, из чего авторы делают вывод об образовании определенных хим. соединений. Лучше всего обесцвечивает индигокармин также розовая форма I, а наиболее трудно — черно-коричневая форма; CoO совершенно инертна. На основании полученных данных авторы приходят к выводу, что розовая форма представляет собой смесь полимеризованных молекул $Co(OH)_2$ различной величины, что может быть выражено эмпирич. ф-лой $2\ Co(OH)_2 \cdot 3(CoO \cdot \cdot H_2O)$. По мере старения I активные группы OH исчезают, и образуется кислородный мостик. Возможно, что голубая, аморфная и зеленая слабо кристаллич. формы I содержат, кроме групп OH, также и гидратную воду. Превращения происходят без изменения пространственной решетки I, зеленая, розовая и черно-коричневая формы которого дают идентичные рентгенограммы, отвечающие типу структуры бруцита. Черно-коричневая I содержит воду исключительно в гидратном виде. H. Barańska

4066. **Получение и состав силицидов лития. Масдюпюи** (Sur la préparation et la composition des siliciures de lithium. Masdupuy Émile), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 19, 2390—2393 (франц.)

Нагревание смеси Si и Li в вакууме при 400—500° приводит к образованию гетерог. смеси, содержащей силициды, а также Si и Li. При нагревании тщательно измельченной и перемешанной смеси LiH и Si в атмосфере Ar быстрая экзотермич. р-ция начинается выше 610°; после нагревания до 720° и охлаждения образуется кристаллич. масса, содержащая Si и смесь силицидов Li_4Si_2 и Li_6Si_2. И. Рысс

4067. **Окислы празеодима. IV. Исследование области $PrO_{1,83}$ — $PrO_{2,00}$. Сиглафф, Айринг** (Praseodymium oxides. IV. A study of the region $PrO_{1.83}$ — $PrO_{2.00}$. Sieglaff C. L., Eyring L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3024—3026 (англ.)

В результате окисления при 350° и давл. O_2 4,25 *атм* Pr_6O_{11} с параметром решетки *a* 5,3919±0,0008 A частично переходит в PrO_2 с *a* 5,4694 ± 0,0007 A, а PrO_2, восстанавливаясь, частично переходит в Pr_6O_{11} с *a* 5,3918±0,0001 A. В продукте окисления Pr_6O_{11} при давл. < 331 *атм* и т-рах < 760° содержится PrO_2 и (или) $PrO_{1,83}$. По мнению авторов, в интервале между $PrO_{1,83}$ и $PrO_{2,00}$ ниже 350° имеет место вероятный переход системы в гомог. состояние при более высоких т-рах. На основании результатов исследования низших окислов Nd — Pr авторы считают верхним пределом т-ры превращения 585°. Окислы Pr, Ce и Tb обнаруживают сходные фазовые переходы. Часть III, РЖХим, 1957, 29875. Н. Полянский

4068. **Неорганические соли высокомолекулярных анионов в растворенном и в твердом состояниях. Тило** (Anorganische Salze hochmolekularer Anionen im gelösten und im festen Zustand. Thilo Erich), Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem., Biol. und Geol., 1955 (1957), № 7, 57—71 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 3632

4069. **Конденсированные фосфаты. Тило** (縮合磷酸 洛 (Erich Thilo)), 科學同報, Кэсюэ тунбао, Scientia, 1957, № 13, 400—403 (кит.)

Лекция, прочитанная в Пекинском ун-те 9 сентября 1956 г. В. Ш.

4070. **Некоторые данные по химии фосфатов железа, их различным комплексам и окислительно-восстановительному потенциалу системы $Fe(3+)$ — $Fe(2+)$. Дейбнер** (Les données actuelles relatives à la chimie des phosphates de fer, de ses différents complexes et au potentiel oxydo-réducteur du système ferri-ferrosique. Deibner Léone), Rev. ferment. et inds aliment., 1957, 12, № 2, 57—75 (франц.)

Обзор. Библ. 57 назв. В. Ш.

4071. **О структуре и свойствах полуметаллов. XI** [в статье эта часть ошибочно обозначена X]. **Новая ромбическая модификация мышьяка и образование ею смешанных кристаллов с черным фосфором. Кребс, Хольц, Вормс** (Über die Struktur und die Eigenschaften der Halbmetalle, X. Eine neue rhombische Arsenmodifikation und ihre Mischkristallbildung mit schwarzem Phosphor. Krebs Heinz, Holz Wilhelm, Worms Karl Heinz), Chem. Ber., 1957, 90, № 6, 1031—1037 (нем.)

В кристаллич. решетке черного фосфора (I) до 74% атомов P замещаются на атомы As; при этом сильно возрастают параметры решетки *a* и *c* и мало *b*. Твердые р-ры с 53—74 ат.% As образуются при кристаллизации сплавов соответствующих составов; сплавы с 43—74 ат.% As необходимо нагревать при 600° в течение 3 дней; для получения твердых р-ров с 0—43 ат.% As необходимо нагревание смесей I и As в присутствии катализатора Hg и небольших кол-в белого P в течение 4 недель при 380—400°. Нагреванием тщательно перемешанных смесей Hg с аморфными β- и α-As при 125—175° или конденсацией смеси паров As и Hg получен ромбич. As, изотипный I, ф. гр. D_{2h}^{18} — *Bmab*, 3,61, *b* 4,47, *c* 10,83; для него предложено обозначение ε-As. При 200° в присутствии Hg ε-As превращается в ромбоэдрич. As. Электропроводность ε-фазы с атомным отношением As : P = 2 равна 0,6 $ом^{-1}$ $см^{-1}$; характер влияния примесей Si, Ge, Sn, Te и Sb показывает, что ε-фаза обладает дырочной проводимостью. Часть X, РЖХим, 1957, 7248. И. Рысс

4072. **Химия серы. XXXIV. Молярные объемы и молярные рефракции сульфанов и их зависимость от длины цепи. Фехер, Лауэ, Винкхаус** (Beiträge zur Chemie des Schwefels. XXXIV. Molvolumina und Molrefraktionen der Sulfane und ihre Abhängigkeit von der Kettenlänge. Feher F., Laue W., Winkhaus G.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 290, № 1—2, 52—57 (нем.)

Измерены d^{20} и $n^{20}D$ ряда индивидуальных сульфанов H_2S_n с $n = 2—8$, а также смесей сульфанов и р-ров серы в сульфанах. Для сульфанов с $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ $d^{20} = 1,334$; 1,491; 1,582; 1,644; 1,688; 1,721; 1,747 и $n^{20}D = 1,631$; 1,729; 1,791; 1,836; 1,893; 1,912. Мол. объем *V* и мол. рефракция *R* растут линейно с длиной цепи по ур-ниям $V = 2 \cdot 24,8 + 16,4\ (n - 2)$ и $R = 2 \cdot 8,9 + 8,6\ (n - 2)$, что дает для атомов S в цепях инкремент $V_S = 16,4$ *см*³ и $R_S = 8,6$ *см*³ и для конечных SH групп инкремент $V_{SH} = 24,8$ *см*³ и $R_{SH} = 8,9$ *см*³. В смесях сульфанов *V* и *R* аддитивны. V_S физ. растворенной в сульфанах серы близок к инкременту S в цепи, влияние конц-ии и среды незначительно. Полученные результаты подтверждают цепное строение сульфанов. Часть XXXIII см. РЖХим, 1957, 54822. И. Слоним

4073. **Химия рения и технеция. I. Синтез $ReCl_5$, $TcCl_4$ и родственных соединений. Нокс, Тайри, Сривастава, Норман, Бассетт, Холловей** (Chemistry of rhenium and technetium. I. Synthesis of $ReCl_5$, $TcCl_4$ and related compounds. Knox Kerro, Tyree S. Young, Jr, Srivastava Ram Dularay, Norman—Vello, Bassett Joseph Y., Jr, Holloway J. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3358—3361 (англ.)

Для получения безводн. хлоридов металлов видоизменен ранее описанный метод (Michael A., Murphy A., Amer. Chem. J., 1910, 44, 365), основанный на взаимодействии соответствующих окислов с 5-кратным избытком CCl_4. Заплавленную стеклянную трубку с реакционной смесью помещали в стальную бомбу, содержащую для балансирования давления воду или CCl_4, и нагревали несколько часов при 400°. Re_2O_7 в этих условиях дает черно-зеленые кристаллы $ReCl_5$ с выходом до 99%. В заплавленной трубке $ReCl_5$ сохраняется долгое время, но быстро разлагается на воздухе, вероятно, с отщеплением Cl_2. Tc образует кроваво-красные кристаллы тетрахлорида, по устойчивости превосходящего аналогичное соединение Mn. В результате взаимодействия MoO_3 с CCl_4 образуются крупные темноокрашенные кристаллы $MoCl_5$. Из WO_3 получены почти черные кристаллы WCl_6, отличающиеся от продукта прямого синтеза из элементов меньшей растворимостью. Ta_2O_5 переходит при действии CCl_4 в белые кристаллы $TaCl_5$. В противоположность ранее опубликованным данным (Sidgwick N. V. The chemical elements and their compounds. London, 1950) авторы считают Ta_2O_5 более активным по отношению к CCl_4, чем Nb_2O_5. Последний лишь частично переходит в желтые игольчатые кристаллы, по составу приближающиеся к $NbCl_5$. Степень превращения тугоплавких окислов зависит от их предшествующей обработки. Так, активная Al_2O_3 количественно переходит в хлорид, а сильно прокаленный окисел почти не взаимодействует с CCl_4. Окислы Co и Ni вообще не реагируют с CCl_4, а ZnO, La_2O_3 и ThO_2 частично переходят в хлориды. Fe_2O_3, ZrO_2 и V_2O_5 переходят в хлориды, по-видимому, в $FeCl_3$, $ZrCl_4$ и VCl_4. Н. Полянский

4074. **Изучение химии астатия методом распределения между растворителями. Ньюман** (Solvent distribution studies of the chemistry of astatine.

Neumann H. M.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **4**, № 5-6, 349—353 (англ.)

Методами распределения между р-рителями изучены р-ции положительных степеней окисления астатия. At^{210} и At^{211} получали облучением Bi-мишени α-частицами с энергией 43 *Мэв*. Изучаемые р-ры At имели конц-ию порядка 10^{-12} *M*. При пропускании Cl_2 через р-ры At в HCl образуется хлорокомплекс, экстрагируемый изопропиловым эфиром. Экстракция максимальная при конц-ии HCl 8—9 *M*, фториды не уменьшают ее эффективности. Состав комплекса, вероятно, $AtCl_2^-$. At количественно извлекается из изопропилового эфира р-ром NaOH, причем образуется AtO^-, устойчивый в области малых конц-ий. Вливанием основного р-ра AtO^- в большой объем разб. H_2SO_4 получают HAtO. Р-ры HAtO реагируют с фенолом и C_6H_6 с образованием органич. соединений At, аналогичных органич. соединениям HJO и HBrO. AtO^- окисляется в р-ре 0,1 *M* $K_2S_2O_8$ + 0,5 *M* H_2SO_4 при 80° до высших степеней окисления At. Разработан метод выделения At из облученных Bi-мишеней. Растворяют Bi в HNO_3, упаривают р-р, добавляют конц. HCl до 8 *M*, охлаждают и экстрагируют изопропиловым эфиром. Выход > 90%, в экстрактах содержится < 0,01% Bi. И. Слоним

4075. **Алкоголяты плутония. Брэдли, Хардер, Хадсуэлл** (Plutonium alkoxides. Bradley D. C., Harder B., Hudswell F.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3318 (англ.)

При пропускании избытка NH_3 через энергично встряхиваемую суспензию $(C_5H_5N)_2PuCl_2$ в смеси бензола с изопропиловым спиртом образуется светло-зеленый продукт, состав которого соответствует смеси $Pu(изо\text{-}C_3H_7O)_4$ с $Pu(изо\text{-}C_3H_7O)_4 \cdot C_5H_5N$. При кристаллизации продукта из *изо*-C_3H_7OH образуется изумрудно-зеленый сольват $Pu(изо\text{-}C_3H_7O)_4 \cdot изо\text{-}C_3H_7OH$ (I), аналогичный соответствующим соединениям Zr, Hf и Ce. I возгоняется при 220°/0,05 *мм* рт. ст. При действии избытка *трет*-бутанола I превращается в светло-зеленый тетрабутилалкоголят с т-рой возгонки 112°/0,05 *мм* рт. ст.; с избытком 3-этилпентан-3-ола I дает продукт с т-рой возгонки > 150°/0,05 *мм* рт. ст. Алкоголяты Pu очень легко гидролизуются, но сухой воздух на них не действует. И. Слоним

4076. **Комплексы меди в щелочных растворах этилендиамина. Спектрофотометрическое исследование. Винк** (Copper complexes in alkaline ethylenediamine solutions. A spectrophotometric study. Vink Hans), Arkiv kemi., 1957, **11**, № 1, 9—21 (англ.)

Растворимость $Cu(OH)_2$ в щел. р-ре En при $C_{En} = 0{,}1088$ *M* растет от 0,0628 до 0,0734 *M* с увеличением C_{NaOH} от 0,200 до 0,500 *M*, что связано с образованием гидроксокомплексов Cu с En. Спектрофотометрич. методом определены константы образования при 25° двух комплексов. Для $CuEn_2OH^+$ в 0,08—0,2 *M* NaOH $K = [CuEn_2OH^+]/[CuEn_2^{2+}][OH^-] = 3$; для комплекса $CuEn(OH)_2$ с плоской квадратной структурой в 0,63 *M* NaOH $K = [CuEn(OH)_2][En]/[Cu \times \times En_2OH^+][OH^-] = 5 \cdot 10^{-2}$. Образование $Cu(OH)_4^{2-}$ в р-ре $Cu(OH)_2$ в 0,5 *M* NaOH в присутствии En менее вероятно, ориентировочное значение $K = [Cu \times \times (OH)_4^{2-}][En]/[CuEn(OH)_2][OH^-]^2 = 3 \cdot 10^{-4}$. При больших C_{Cu} вблизи предела осаждения $Cu(OH)_2$ образуются, кроме того, многоядерные комплексы. И. Слоним

4077. **Реакции обмена аддендов в органических внутрикомплексных соединениях меди. Муто** (有機第二銅分子內錯鹽の配位子交換反應について. 武藤米一郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 3, 252—256 (японск.)

4078. **Ассоциация 4-метилимидазола с ионами Cu^{2+} и Zn^{2+}. Некоторые данные для 2,4-диметилимидазола. Нодзаки, Герд, Чжэнь, Эдсалл** (The association of 4-methylimidazole with the ions of cupric copper and zinc; with some observations on 2,4-dimethylimidazole. Nozaki Yasuhiko, Gurd Frank R. N., Chen Raymond F., Edsall John T.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 9, 2123—2129 (англ.)

Потенциометрическим титрованием при разных ионных силах μ определены константы диссоциации протона от катионов, образуемых 4-метилимидазолом (I) при 2,5 и 29° и 2,4-метилимидазолом (II) при 4 и 22°. Экстраполированные к μ = 0 величины p*k* при 25° для I и II равны 7,55 и 8,38. Найденные значения ΔF^0 (10,3 и 11,4 *ккал/моль*), ΔH^0 (8,6 и 9,2 *ккал/моль*) и ΔS^0 (—5,7 и —7,4 энтр. ед.) сопоставлены с известными для имидазола (РЖХим, 1955, 20985) и некоторых его производных. Потенциометрич. титрованием при тех же т-рах установлено, что при высоких конц-иях I ионы Cu^{2+} и Zn^{2+} присоединяют до 4 молекул I. Логарифмы ступенчатых констант lg *K* образования комплексов Cu^{2+} с I при 25° и μ = 0,15—0,16 равны 4,13, 3,49, 2,87 и 1,96, комплексов Zn^{2+} и I 2,44, 2,53, 2,64, 2,38; lg K_1 для комплекса Cu^{2+} с II равен 3,8. Для первых трех ступеней образования комплексов Cu^{2+} с I величины ΔH^0 равны —6,7 ± 1, —6,4 ± 3 и —5,3 ± 3 *ккал/моль*; для комплексов Zn^{2+} с I соответствующие величины равны —2,8 ± 1, —3,1 ± 3 и —3,1 ± 3. Резкое различие характера зависимости lg *K* от *i* для комплексов I с Cu^{2+} и с Zn^{2+} объяснено стереохим. условиями. И. Рысс

4079. **О существовании комплексных хлоробромоаргентаатов. Шато, Эрвье** (Sur l'existence d'ions complexes mixtes argentichlorobromure. Chateau M. H., Hervier B., m-lle), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 5, 356—362 (франц.)

Результаты потенциометрич. титрования р-ров, содержащих смеси KCl и KBr, р-рами $AgNO_3$ и измерения растворимости AgCl и AgBr в этих смесях указывают на образование наряду с бромо- и хлорокомплексами также и смешанных комплексов $AgClBr_3^{3-}$ (I) и $AgCl_3Br^{3-}$ (II). Полные константы диссоциации I и II при 25° соответственно равны $3{,}3_2 \cdot 10^{-10}$ и $1{,}2_2 \cdot 10^{-8}$. И. Рысс

4080. **Комплексные соединения двухвалентного серебра с пиридинкарбоновыми кислотами. Часть II. Соединения двухвалентного серебра с пиридиндикарбоновыми кислотами. Банерджи, Рай** (Complex compounds of bipositive silver with pyridine carboxylic acids. Part II. Argentic compounds of pyridine dicarboxylic acids. Banerjee Bireswar, Ray Priyadaranjan), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 3, 207—212 (англ.)

Внутрикомплексные соединения Ag (2+) с пиридиндикарбоновыми к-тами общего состава $Ag(O_2CC_5H_3NCO_2H) \cdot nH_2O$ получены введением соответствующей к-ты и $AgNO_3$ в конц. холодный р-р $Na_2S_2O_8$ и длительным перемешиванием взвеси; осадки солей промывались водой и сушились в вакууме при охлаждении. Комплексы разлагаются при действии к-т и щелочей. Соли хинолиновой, цинхомероновой, изоцинхомероновой и лутидиновой к-т окрашены в красный цвет; *n* для них соответственно равны 2, 0, 0 и 0; эффективные магнитные моменты μ равны 1,743, 1,742, 1,712 и 1,644 μ_B. Соль дипиколиновой к-ты образуется при 15° в зеленой (*n* = 4, μ = 1,747), а при 25° — в коричневой (*n* = 2, μ = 1,807) формах, возможно, являющихся *цис*- и *транс*-изомерами; дебаеграммы обеих форм, а также хинолинатов Ag (2+) и Cu (2+) (*n* = 1) различны. Предположено, что цин-

хомерат является димером или полимером, а остальные комплексы мономерны. Часть I см. РЖХим, 1957, 22625. И. Рысс

4081. **Константы нестойкости пирофосфатных комплексных соединений стронция и бария. Васильев В. П.,** Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 4, 805—807

Колориметрическим методом по описанной ранее (РЖХим, 1956, 68104) методике определены значения pH нескольких серий р-ров, содержащих $Sr(NO_3)_2$ и $Na_4P_2O_7$, а также $Ba(NO_3)_2$ и $Na_4P_2O_7$. Из полученных данных рассчитаны константы нестойкости пирофосфатных комплексов $SrP_2O_7^{2-}$–$[(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}]$ и $BaP_2O_7^{2-}$–$[(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}]$. В. Васильев

4082. **Диоксанаты хлорида кадмия. Хазанов, Линч** (Dioxanates of cadmium chloride. Chasanov Martin G., Lynch Cecil C., Jr), Nature, 1957, **179**, № 4560, 627 (англ.)

Диоксанаты $CdCl_2$ осаждаются из р-ра безводн. $CdCl_2$ в диоксане. При откачивании их при 25,5 ± 0,1° обнаружены площадки постоянных давлений при 36,80, 28,55, 25,40, 23,70 и 19,10 *мм* рт. ст., указывающие на существование, по крайней мере четырех стабильных или метастабильных диоксанатов. И. Рысс

4083. **Смешанные галогенидные комплексы двухвалентной ртути в растворе. I. Экспериментальный метод и распределение нейтральных комплексов. Маркус** (Mercury (II) halide mixed complexes in solution. I. The experimental method and the distribution of the neutral complex. Marcus Y.), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 2, 329—339 (англ.)

Коэффициенты распределения $HgCl_2$ **(I)**, $HgBr_2$ **(II)**, HgJ_2 **(III)** и $Hg(SCN)_2$ **(IV)** между бензолом и водой (λ°) и между бензолом и водн. р-рами с конц-ией H+, равной 0,010 *M* и регулировавшейся введением р-ра $NaClO_4$ с ионной силой μ (λ), определены при 25,0 ± 0,2° с помощью радиоактивных Hg^{203} или J^{131}. Для **I**, **II** и **III** величины lg λ° равны соответственно —1,057 ± 0,007, 0,040 ± 0,007 и 1,658 ± 0,010; при μ = 0,50, lg λ для **I**, **II**, **III** и **IV** равны —0,965 ± 0,010, 0,150 ± 0,005, 1,782 ± 0,010, —2,2 ± 0,1. Изотермич. методом определена растворимость в насыщ. водой бензоле (в *моль/л*): **I** $(1,92 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$, **II** $(1,90 \pm 0,01) \times 10^{-2}$, **III** $(4,78 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$ и **IV** $(8 \pm 2) \cdot 10^{-6}$. Растворимость **IV** в воде и в р-ре с μ = 0,50 соответственно равна $(2,20 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$ и $(1,34 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$. Величины lg λ°, вычисленные из отношения растворимостей в H_2O и в C_6H_6, удовлетворительно сходятся с непосредственно найденными. Зависимость lg λ от μ выражается вплоть до μ = 2 ур-нием $\lg(\lambda/\lambda^\circ) = 0,14\ \mu^{1,3}$; коэф. высаливания $k_c = 0,14$ одинаков для **I**, **II** и **III**. И. Рысс

4084. **Исследование комплексообразования между двухвалентными и одновалентными солями в растворе. Система $HgCl_2$—NH_4Cl—H_2O. Аггарвал** (A study on the complex compound formation between bivalent and univalent salts in solution. The system: $HgCl_2$—NH_4Cl—H_2O. Aggarwal R. C.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **207**, № 1-2, 1—7 (англ.)

Результаты исследований понижения т-ры замерзания, электропроводности, вязкости и pH р-ров системы $HgCl_2$—NH_4Cl—H_2O показали существование соединений NH_4HgCl_3 и $(NH_4)_2HgCl_4$. Резюме автора

4085. **О комплексных соединениях олова. III. Сумарокова Т., Литвяк И.,** Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 4, 837—840

По описанной ранее методике (Сумарокова Т. Н., Литвяк И. Г., Изв. Сектора платины АН СССР, 1952, вып. 27, 127; Сумарокова Т. Н., Максай Л. И., Изв. Сектора платины АН СССР, 1952, вып. 27, 137) изучены уд. электропроводность, вязкость, плотность при 60, 80 и 100° и плавкость системы $SnCl_4 \cdot 2CH_3COOH$—C_6H_5COOH. На основании полученных данных сделано заключение об образовании смешанного комплексного соединения состава $SnCl_4 \cdot 2CH_3COOH \cdot C_6H_5COOH$. Это соединение представляет собой бесцветное кристаллич. в-во с т. пл. 35°; в расплавленном состоянии — бесцветная, очень вязкая жидкость. По резюме авторов

4086. **Комплексы четырехвалентного ванадия. VII. Система четырехвалентный ванадий — 1,10-фенантролин. VIII. Система четырехвалентный ванадий — 8-оксихинолин. Трухильо, Брито** (Complejos de vanadio (IV). VII. El sistema vanadio (IV)—1,10 fenantrolina. VIII. El sistema vanadio (IV)—8-hydroxiquinoleína. Trujillo R., Brito F.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1957, **B53**, № 3, 249—252; № 4, 313—316 (исп.; рез. англ.)

VII. Исследованы комплексы *V* (4+) с 1,10-фенантролином; методом Бьеррума установлено образование комплексов состава 1 : 1 и 1 : 2. Константы устойчивости (p*K*) этих комплексов при 25° и ионной силе 0,082 равны соответственно 5,47 и 4,22.

VIII. Исследовано комплексообразование иона ванадила с 8-оксихинолином. При 25° p*K* $[VOC_9H_7ON]^+$ составляет 10,97, а p*K* $[VO(C_9H_7ON)_2]$ 9,22. Часть VI см. РЖХим, 1957, 71348. Резюме авторов

4087. **Исследование устойчивости комплексных соединений с аддендами, содержащими селен. Торопова В. Ф.,** Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 3, 515—522

На основании анализа анодных полярографич. волн сделан вывод о большей устойчивости селеносульфатного комплекса Hg (2+) по сравнению с соответствующим тиосульфатным комплексом. Из полярографич. данных для $[Hg(SeSO_3)_2]^{2-}$ (состав принят по аналогии с тиосульфатным комплексом) найдено значение показателя константы нестойкости p*K* = 36,8. Качественно показано, что Ag, Cd, Pb, Co, Ni и Zn не образуют селеносульфатных комплексов. Установлено отсутствие комплексообразования между SeO_3^{2-} и Ag^+ и Cu^+. Устойчивость $[Hg(SeO_3)_2]^{2-}$ изучена методом определения растворимости $HgSeO_3$. Для показателя константы нестойкости найдено значение 12,48. Результаты полярографич. исследования селенитного комплекса Cd указывают на существование комплекса $[Cd(SeO_3)_2]^{2-}$ с p*K* = 5,15; для иона $[Cd(SO_3)_2]^{2-}$ p*K* = 4,19. Устойчивость некоторых Se-содержащих комплексов сопоставлена с устойчивостью аналогичных S- и O-содержащих соединений. Различное поведение ионов разных металлов по отношению к аддендам, содержащим S или Se, автор связывает с различным электросродством ионов металлов. По мнению автора, ионы, обладающие большим электросродством, присоединяют адденды через S или Se, что обеспечивает большую устойчивость комплексов; в менее устойчивых комплексах координация осуществляется через O. Б. Видершайн

4088. **Система трехвалентный хром — арсенат — вода. II. Донные фазы системы. А. Фиолетовый и зеленый ортоарсенаты трехвалентного хрома. III. Донные фазы системы. В. Донные фазы, находящиеся в равновесии с маточным раствором. Баумгертель** (Das System Chrom (III)/Arsenat/Wasser. II. Die Bodenkörper des Systems. A. Das violette und das grüne Chrom (III) — orthoarsenat. III. Die Bodenkörper des Systems. B. Die mit der Mutterlauge im Gleichgewicht befindlichen Bodenkörper. Baumgärtel Eberhart), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **290**, № 3-4, 133—156; 157—173 (нем.)

II. Ортоарсенат Cr (3+) существует в двух формах — легко разлагающейся, малорастворимой в воде, но легкорастворимой в к-тах серо-фиолетовой форме $[Cr(H_2O)_6]AsO_4 \cdot H_2O$ **(I)** и устойчивой рентгено-

аморфной зеленой форме $CrAsO_4 \cdot nH_2O$ (**II**). При смешении охлажденных во льду р-ров $[Cr(H_2O)_6](NO_3)_3$ (**III**) и Na_2HAsO_4 (**IV**) всегда сначала выпадает **I**, но если мол. отношение **IV** : **III** $\leqslant$ 1,2, то **I** вновь растворяется в виде $[Cr(H_2O)_n\ HAsO_4]^+$. Для синтеза **I** смешивают эквимолярные кол-ва охлажд. до 0° 1 *M* р-ров **III** и **IV**, через 5 сек. отсасывают осадок, промывают его ледяной водой до удаления NO^-_3, взбалтывают со спиртом и эфиром и высушивают. **I** кристаллизуется в тетрагон. сингонии, *a* 6,78 A, *c*/*a* 0,707, ϱ(рент.) 2,22, ϱ 2,20. С течением времени, особенно легко при нагревании, **I** превращается в **II**, который может быть получен и непосредственно, в частности смешением р-ров солей Cr (3+) с избытком р-ра NaH_2AsO_4, насыщ. H_3AsO_4 (**V**), восстановлением смеси **V** и CrO_3 гидразином или H_2O_2 и т. п. По мнению автора, **II** является полимерным продуктом, в котором часть молекул H_2O в координационной сфере Cr замещена арсенат-анионами.

III. Исследованы составы осадков, находящихся в равновесии с маточным р-ром в системах: а) $Cr(OH)_3 + n$ **V** (получены восстановлением смесей CrO_3 и **V** действием H_2O_2), б) **III** + *n* **IV** и в) **III** + nNa_3AsO_4 при обычной т-ре; *n* изменялось от 1 до 4. В системах (а) и (б) осадком являлся **II**, адсорбировавший значительные кол-ва избыточного осадителя; в системе (б) при больших *n* в осадке содержится и $Cr(OH)_3$. Осадки системы (в) состоят из смесей **II** и $Cr(OH)_3$; при высоких *n* в осадке содержится только $Cr(OH)_3$, адсорбировавший растворенные в-ва. Часть I см. РЖХим, 1956, 71393. И. Рысс

4089. Некоторые комплексы тетрахлоридов урана и тория. Ферраро (Some complex chlorides of uranium tetrachloride and thorium tetrachloride. Ferraro John R.), J. Inorg, and Nucl. Chem., 1957, **4**, № 5-6, 283—286 (англ.)

Взаимодействием UCl_4 с 30%-ным избытком $(CH_3)_4NCl$ в 4 *M* HCl в вакууме с последующей сушкой при 105° и 10^{-5} *мм* рт. ст. с колич. выходом синтезирован $[(CH_3)_4N]_2UCl_6$ (**I**). Аналогично получены $[(C_2H_5)_4N]_2UCl_6$ (**II**) и $[(CH_3)_4N]_2ThCl_6$ (**III**); **III** высушен над конц. H_2SO_4 (1 месяц, 0,2 *мм* рт. ст.) Cs_2UCl_6 (**IV**), т. пл. 425 ± 10°, и Cs_2ThCl_6 (**V**), т. разл. 580—600°, получены сходным путем из эквивалентных кол-в CsCl и UCl_4 или $ThCl_4$. **I** и **III** разлагаются при 150°. **I**, **II**, **IV** на воздухе окисляются, воду поглощают медленно, гидратов не образуют. Безводн. **III** и **V** быстро поглощают воду и образуют соответственно три- и нона-гидраты, что подтверждено рентгенографически. Для **I**—**V** рентгенографически (метод порошка) найдены соответственно симметрия, Z и ϱ: **I** — гранецентр. куб., 4, 1,788; **II** — ромбич., 4, 1,69; **III** — гранецентр. куб., 4, 1,83; **IV** — тригональная 1, 4,030; **V** — тригональная, 1, 3,87. Свежеосажденный **V** не изоструктурен **IV**; но при стоянии переходит в тригональную форму. Последняя образуется также при сплавлении 1 моля $ThCl_4$ с 2 молями CsCl. Найдены межатомные расстояния: в комплексах урана U—Cl 2,75; Cs—Cl 3,70 A, в комплексах тория Th—Cl 2,81; Cs—Cl 3,7 A. А. Москвин

4090. Получение и свойства комплексных фтороарсенатов. Десс, Парри (The preparation and properties of complex fluoroarsenates. Dess H. M., Parry R. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 7, 1589—1591 (англ.)

При выпаривании KH_2AsO_4 с 48%-ной HF образуется не $KasF_6$ (**I**), как считалось ранее (Langa W., Müller R., Ber. dtsch. chem. Ges., 1930, **63**, 1058), а $K(AsF_5OH)$ (**II**) с ϱ 2,97; приведены межплоскостные расстояния и интенсивности **II**. Ионы AsF_6^- и AsF_5OH^- осаждаются нитронацетатом (Ланге, см. ссылку, описал нитроновую соль AsF_5OH^- как моногидрат соли AsF_6^-) и р-ром $[As(C_6H_5)_4]Cl$. В отличие от чрезвычайно устойчивого иона AsF_6^-, ион AsF_5OH^- быстро разлагается щелочью, гидролиз его ускоряется также присутствием H^+ и нагреванием. **I** образуется при обработке **II** избытком HF при комнатной т-ре в течение нескольких часов с последующим испарением HF в токе воздуха и сушкой при 110—115°. Растворимость **I** равна 1,1 *моль/л* при 29—30°, ϱ 3,29. Осаждением р-ра **I** р-ром CsCl получен $CsAsF_6$, растворимость которого равна 0,067 *моль/л*. Испарением в вакууме р-ра $HAsF_6$, полученного взбалтыванием р-ра **I** с катионитом дауэкс-50 и в H-форме, получены гексагональные кристаллы $HAsF_6 \cdot 6H_2O$, плавящиеся при комнатной т-ре. NH_4AsF_6 растворим в воде значительно лучше, чем **I**. И. Рысс

4091. Карбонилы металлов. 81. Реакции карбонилов железа с аммиаком. Соли гексамминферро-иона с анионами типа $[Fe_n\ (CO)_m]^{2-}$. Хибер, Вернер (Über Metallcarbonyle. 81. Reaktionen von Eisencarbonylen mit Ammoniak: Hexammin-eisen (II)-carbonylferrate. Hieber Walter, Werner Robert), Chem. Ber., 1957, **90**, № 6, 1116—1120 (нем.)

Продукт взаимодействия $Fe(CO)_5$ с NH_3 в присутствии C_5H_5N при 65°, описанный ранее (Hieber W. и др., Ber. dtsch. chem. Ges., 1930, **63**, 974, 980) как $Fe(CO)_3(NH_3)_2$, является неоднородным в-вом. После экстрагирования жидким NH_3 растворимых в нем сиропообразных темно-красных, содержащих C_5H_5N, примесей, остается плохорастворимый мелкокристаллич. оранжево-красный $[Fe(NH_3)_6][Fe_2(CO)_8]$ (**I**) (часть 80, РЖХим, 1957, 63283). Обработка **I** разб. р-ром KOH приводит к $Fe(OH)_2$ и $K_2[Fe_2(CO)_8]$, осаждением р-ра последнего $[Co(C_5H_5)_2]$ Br получен нерастворимый в ацетоне $[Co(C_5H_5)_2]_2[Fe_2(CO)_8]$. При —33° $Fe_3(CO)_{12}$ (**II**) быстро реагирует с жидким NH_3; первичной р-цией является: $4\,\mathbf{II} + 18\,NH_3 = 3[Fe(NH_3)_6][Fe_3(CO)_{11}]$ (**III**) + + 15 CO, но **III** не выделяется в чистом виде как вследствие превращения CO в формамид, так и вследствие р-ции диспропорционирования: $2[Fe_3(CO)_{11}]^{2-} \rightarrow \rightarrow [Fe_2(CO)_8]^{2-} + [Fe_4(CO)_{13}]^{2-} + CO$. Введение $[Co \times \times (C_5H_5)_2]^+$ облегчает диспропорционирование вследствие осаждения $[Co(C_5H_5)_2]_2[Fe_4(CO)_{13}]$. Учитывая существование $[Fe(NH_3)_6][Fe(CO)_4H]_2$ (Hieber W., Fack E., Z anorgan. und allgem. Chem., 1938, **236**, 84, 972), авторы отмечают, что известны все карбонильные комплексы иона $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$, как с одно-, так и с многоядерными анионами; конечные члены этого ряда, напр., наиболее бедный и наиболее богатый CO комплексы $[Fe_4(CO)_{13}]^{2-}$ и $[Fe(CO)_4]^{2-}$ более устойчивы, чем средний член ряда $[Fe_3(CO)_{11}]^{2-}$. И. Рысс

4092. Неорганические комплексные соединения, содержащие полидентатные группы. XII. Комплексы двухвалентного кобальта с тетраэтиленпентамином. Йонассен, Фрей (Inorganic complex compounds containing polydentate groups. XII. Cobalt (II) complexes of tetraethylenepentamine. Jonassen Hans B., Frey Fred W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 10, 2454—2455 (англ.)

Коричневый $[Co(tetren)(CH_3OH)]Cl_2$ (**I**), где tetren — тетраэтиленпентамин, выделен прибавлением 300 *мл* 0,041 *M* $CoCl_2$ в ацетоне (**II**) к 100 *мл* 0,2134 *M* tetren в **II** и дальнейшим прибавлением **II** до полноты осаждения. При прибавлении р-ра tetren к избытку р-ра $CoCl_2$ в **II** осаждается зеленый $[Co(tetren)(CH_3OH)]$-$[CoCl_4]$ (**III**); осадки **I** и **III** перекристаллизовываются из **II** и CH_3OH. Коричневый $[Co(tetren)(CH_3OH)]$-$(ClO_4)_2$ (**IV**) получен введением 22 *мл* 0,56 *M* $Co(ClO_4)_2$ в 20 *мл* 0,6015 *M* tetren в CH_3OH и дополнительным осаждением эфиром. **IV** мало растворим в CH_3OH, но легко растворяется в р-рах KOH или NaOH в CH_3OH; прибавление р-ра H_2PtCl_6 в CH_3OH

осаждает коричневый [Co (tetren) $(OH)_2]PtCl_6$. Ион [Co (tetren) (OH)]+ (**V**) в р-ре NaOH в CH_3OH обратимо присоединяет O_2, по мнению авторов, путем образования перекисного мостика между двумя комплексами, лишь медленно окисляясь до Co (3+); в нейтр. или щел. водн. р-рах **V** окисляется до Co (3+). Логарифмы констант образования $[Co(tetren)(H_2O)]^{2+}$ в водн. р-рах при 25, 35 и 45° равны соответственно 15,07, 14,97 и 14,87. Комплекс Co (2+) с tetren состава 1 : 1 значительно прочнее комплекса с триэтилентетрамином. Часть XI см. РЖХим, 1956, 9591. И. Рысс

4093. Комплексный аммиакат трехвалентного кобальта с борной кислотой. Нателис Л. Б., Иевиньш А. Ф., Уч. зап. Латв. ун-та, 1956, **9**, 35—39

При сливании р-ров $Na_2B_4O_7$ и $Co(NO_3)_2$ выпадал бледно-розовый осадок, который отфильтровывали и растворяли в разб. H_3BO_3. По мере растворения добавлялся конц. р-р NH_3 и по каплям H_2O_2 до появления вновь бледно-розового осадка. pH среды был 9—10. В течение последующих дней появлялись ярко-красные кристаллы, устойчивые на воздухе. Они принадлежат к планаксиальному классу ромбич. системы: *a* 16,21, *b* 12,77, *c* 10,95 Å. Согласно данным анализов, ф-ла полученного соединения $6(NH_4)_2O \cdot Co_2O_3 \cdot 8B_2O_3 \cdot 17H_2O$ или $[Co(NH_3)_5H_2O]_2(B_4O_7)_3 \cdot (NH_4)_2B_4O_7 \cdot 2H_2O$. Снята термограмма комплекса и изучен процесс его обезвоживания. Ц. Конунова

4094. Потенциометрическое исследование состава ферроцианидного комплекса кобальта. Саксена (Potentiometric studies on the composition of cobalt ferrocyanide complex. Saxena Ram Sahai), Z. analyt. Chem., 1957, **157**, № 1, 21—26 (англ.)

Потенциометрически с применением $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$-электрода исследована р-ция между р-рами $Co(NO_3)_2$ и $K_4Fe(CN)_6$. Как при прямом, так и при обратном титровании, а также в присутствии $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, K_2SO_4 или спирта кривые соответствуют образованию $4Co_2Fe(CN)_6 \cdot 3K_4Fe(CN)_6$ (Тананаев И. В., Левина М. И., Ж. аналит. химии, 1948, **3**, 31). И. Рысс

4095. Использование обмена для разделения геометрических изомеров. I. Разделение флаво- и кроцеосолей кобальта. Мори, Сибата, Адзами (イオン交換樹脂による幾何異性體の分離. 第1報. フラボコバルト鹽, クロセオコバルト鹽の分離. 森元七, 柴田村治, 助純治), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 9, 1003—1007 (японск.)

4096. Синтез некоторых этилендиаминплато- и этилендиаминплате-бромидов и - йодидов. Уотт, МакКарли (The synthesis of certain ethylenediamineplatinum (II) and (IV) bromides and iodides. Watt George W., McCarley Robert E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3315—3317 (англ.)

Описаны методы синтеза ряда этилендиаминовых комплексов платины: $[Pt(En)Br_2]$ (**I**) $[Pt(En)_2]PtBr_4$ (**II**), $[Pt(En)_2]Br_2$ (**III**), *транс*-$[Pt(En)_2Br_2]Br_2$, $[Pt(En)Br_4]$ (**IV**), $[Pt(En)Cl_2]$, $[Pt(En)J_2]$ и $[Pt(En)J_4]$; комплексы получены весьма чистыми и с хорошими выходами. Желтый **I** и зеленый **II** легко разделяются обработкой при —33,5° жидким NH_3, в котором **I** растворяется, а **II** переходит в нерастворимый коричневый аммиакат, превращающийся в **II** при комнатной т-ре и 10^{-2} *мм* рт. ст. Приведены межплоскостные расстояния и интенсивности линий дебаеграмм **I, II, III, IV**, K_2PtBr_6 и $(EnH_2)PtBr_6$. И. Рысс

4097. Карбонильные комплексы родия. Часть I. Комплексы с триарилфосфинами, триариларсинами и триарилстибинами. Валларино (Carbonyl complexes of rhodium. Part I. Complexes with triarylphosphines, triarylarsines, and triarylstibines. Vallarino L., Miss.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2287—2292 (англ.)

Растворенный в бензоле $[Rh_2(CO)_4Cl_2]$ легко реагирует с твердыми или растворенными в бензоле Ar_3P, Ar_3As или Ar_3Sb (Ar — арил) по общему ур-нию $[Rh_2(CO)_4Cl_2] + 4L \rightarrow 2[RhL_2(CO)Cl]$ (тип A) + 2CO. Выделены комплексы с L — $(C_6H_5)_3P$ (**I**), $(n\text{-}C_6H_4CH_3)_3P$ (**II**), $(n\text{-}CH_3OC_6H_4)_3P$ (**III**), $(n\text{-}C_6H_4Cl)_3P$ (**IV**), $(C_6H_5)_3As$ (**V**), $(n\text{-}C_6H_4CH_3)_3As$ (**VI**), $(n\text{-}CH_3OC_6H_4)_3As$, $(n\text{-}C_6H_4Cl)_3As$ (**VII**), $(C_6H_5)_3Sb$, $(n\text{-}C_6H_4CH_3)_3Sb$, $(n\text{-}C_6H_4Cl)_3Sb$. Комплексы фосфинов и арсинов окрашены в желтый цвет, а стибинов — в оранжево-красный или красный цвет. Т. пл. комплексов (разл.) лежат в интервале 150—250°. Дипольные моменты **I — VII** соответственно равны 3,15; 3,1; 4,0; 2,5; 3,2; 3,6 и 2,9 *D*, что соответствует ожидаемому для плоских квадратных *транс*-изомеров. Все комплексы типа *A* устойчивы к действию кипящих разб. к-т и щелочей, кипящей конц. HCl или холодного спирт. р-ра щелочей. Они не восстанавливают $AgNO_3$ или $HgCl_2$. Спиртово-водн. взвеси комплексов не восстанавливаются действием H_3PO_2, $N_2H_4 \cdot H_2O$ или взвеси Mg. Атом Cl комплексов не замещается при кипячении ацетонового р-ра их с LiBr или LiJ, но замещается действием избытка NaJ или NaCNS в тех же условиях; этим методом получены желтые $[Rh\{(C_6H_5)_3P\}_2(CO)X]$, где X — J (**VIII**) или CNS (**IX**), т. пл. (разл.) **VIII** 190—195°. **IX** 188—194°. Комплексы типа *A* не разрушаются кипячением в ксилоле с избытком L или кипячением в $CHCl_3$ с избытком пиридина или *n*-толуидина. Комплексы разлагаются действием $(ArO)_3P$ или, особенно легко ArNC; при этом образуются $[Rh\{(ArO)_3P\}_3Cl]$ и $[Rh(ArNC)_4]Cl$. Р-ции образования и превращений комплексов типа *A* и малая устойчивость **VIII** автор объясняет наличием *транс*-влияния в комплексах Rh. Принято, что в р-рах комплексов типа *A* в C_6H_6 существует равновесие между *транс*- и *цис*-формами, с преобладанием первой. И. Рысс

4098. Новые замещенные 2,2′-дипиридилы и образование ими комплексных катионов с Fe (2+) и Cu (1+). Шильт, Смит (New substituted 2,2′-dipyridines and their chelation as Fe (II) and Cu (I) complex cations. Schilt A. A., Smith G. Frederick), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 5, 401—405 (англ.; рез. нем., франц.)

Исследованы внутрикомплексные соединения трех производных 2,2′-дипиридила (Dipy): 4,4′-дифенил-Dipy (**I**), 4,4′-диамино-Dipy (**II**) и 4,4′,6,6′-тетраметил-Dipy (**III**) с Fe(2+) и Cu(1+). Комплекс **I** с Fe(2+) образуется в водн. р-ре при pH 3,1—8,8; он нерастворим в воде, растворим в водн. спирте и в спирте и количественно экстрагируется изоамиловым спиртом; λ (макс.) (в *мμ*) равны 386 и 552, ε равны соответственно 21 360 и 21 280. Комплекс **I** с Cu(1+) легко окисляется O_2 воздуха; в отсутствие O_2 λ (макс.) 463, ε 6800. Комплекс **II** с Fe (2+) устойчив при pH 4—14; он растворим в водн. спирте и извлекается трехкратной экстракцией изоамиловым спиртом; в водно-спирт. р-ре комплекса λ (макс.) 379 и 569, ε 13 640 и 8135; **II** восстанавливает Fe (3+) до Fe (2+). Комплекс **II** с Cu (1+) недостаточно прочен и слабо окрашен. **III** не образует комплекса с Fe (2+); для комплекса с Cu (1+), λ (макс.) 450, ε 6800. 2,6-*бис*-(6-фенил-2-пиридил)-4-фенилпиридин (**IV**) не образует комплексов с Fe (2+) и Co (2+); **IV** образует малопрочный комплекс с Cu (1+), λ (макс.) 423 и 567, ε 4520 и 3180. Сопоставлены оптич. свойства комплексов **I—IV** и других производных ди- и трипиридила. И. Рысс

4099. Этанолбигуанид как адденд в комплексных соединениях. Сенгупта, Рай (Ethanolbiguanide as a complexing ligand. Sengupta Nihar, Ray

Priyadaranjan), Sci. and Culture, 1957, **22**, № 9, 519 (англ.)

При кипячении с обратным холодильником водн. р-ра, содержащего 2 моля дициандиамида, 3 моля $HOC_2H_4NH_2$ и 1 моль $CuSO_4$, образуется темно-синий осадок (I) и розово-фиолетовый р-р. Охлаждением р-ра выделены розово-фиолетовые кристаллы $[Cu(R)_2]SO_4 \cdot 5H_2O$ (II), где R — $HOCH_2CH_2NHC(=NH)NHC(=NH)-NH_2$, т. пл. 148°, хорошо растворимые в воде, умеренно в спирте, очень мало в ацетоне. Комплекс I получается и при стоянии предварительно нагретого на водяной бане р-ра I и является диоловой солью $[(R)Cu(OH)_2Cu(R)]SO_4$ (III); получены соли $[Cu(R)_2]^{2+}$ с рядом других анионов, а также соответствующие диоловые соли. Из подкисленных р-ров I выделены $[Cu(R)(H_2O)_2]X_2$ (IV), где X — Cl или $^1/_2$ SO_4. Аналогичным получению II методом выделен $[Ni(R)_2]SO_4 \cdot 5{,}5H_2O$, а также соли $[Ni(R)_2]^{2+}$ с другими анионами. Аналогичные III и IV комплексы Ni получить не удалось. Получены гидроксоаквокомплексы Cr с R. И. Рысс

4100. **Синтез комплексных соединений с высоким молекулярным весом. Канда, Сайто** (Synthesis of co-ordination compounds of high molecular weight. Kanda Seiichi, Saito Yoshihiko), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 2, 192—193 (англ.)

1,6-диоксифеназин (I) образует устойчивые комплексы с Cu(2+), Ag(1+), Fe(3+) и Hg(2+); введением спирт. р-ра I в водн. р-р $CuSO_4$ или $CuCl_2$ получен черный осадок эмпирич. состава $CuC_{12}H_6O_2N_2$. 2,5-диоксибензохинон образует комплексы типа 1 : 1 с Cu (2+) (эмпирич. состава $CuC_6H_2O_4$ (II)), Ni (2+) и Cd (2+); II образует устойчивые колл. р-ры, приобретающие двойное лучепреломление при их течении; колл. пленки, содержащие II, приобретают дихроизм при их растяжении. На основании свойств и электрономикроскопич. исследования комплексов авторы считают их координационными полимерами; II является линейным полимером. И. Рысс

4101. **«Энтальпическое титрование» в применении к внутрикомплексным цитратам и тартратам. Джордан, Бен-Яир** (Enthalpy titrations involving citrate and tartrate chelates. Jordan Joseph, Ben-Yair M. P.), Arkiv kemi, 1957, **11**, № 3, 239—249 (англ.)

Термин «энтальпич. титрование» (ЭТ) предложен вместо ранее применявшихся терминов «термометрич.» или «термич.» титрование. При ЭТ р-ров солей металлов р-рами Na_2T и Na_3Cit (где T^{2-} и Cit^{3-} — анионы винной и лимонной к-т) обнаружены изломы кривых, соответствующие образованию $[MCit]^-$, где M — Cu (2+), Zn или Cd, [MT] и $[ZnT_2]^{2-}$. При ЭТ р-ром NaOH р-ры $[MCit]^-$ и [CdT] ведут себя как одноосновные к-ты, $[ZnT_2]^{2-}$ — как одновременно отщепляющая 2 протона двухосновная к-та и [CuT] — как ступенчато диссоциирующая двухосновная к-та. Даны схемы равновесий, существующих в р-рах, и вероятные структуры комплексов. ЭТ р-рами M^{2+} может быть применено для определения содержания T^{2-} или Cit^{3-} в р-рах. И. Рысс

4102. **Определение зарядов некоторых неорганических комплексов тория методом ионного обмена. Шульц, Герак** (The determination of the charge of some inorganic thorium complexes with the ion-exchange method. Schulz K. F., Herak M. J.), Croat. chem. acta, 1957, **29**, № 1, 49—52 (англ.; рез. сербо-хорв.)

Изучены равновесия ионного обмена на ионите амберлит IR-120 между $Th(NO_3)_4$, меченным Th^{234}, и рядом других солей. Из зависимости коэф. распределения Th между р-ром и ионитом от конц-ий других содержащихся в р-ре катионов выведено, что в присутствии HCl, LiCl, NaCl, $MgCl_2$ и $CaCl_2$ образуется в основном $ThCl_2^{2+}$, в присутствии HNO_3, $LiNO_3$, $NaNO_3$ и $Ca(NO_3)_2$ — в основном $Th(NO_3)_2^{2+}$, но в присутствии $Mg(NO_3)_2$ — ион Th, содержащий заряд 4+. В присутствии сульфат-ионов преимущественно образуется $Th(HSO_4)^{3+}$. И. Рысс

4103. **О «Химии координационных соединений» Бейлара. Цутида** (ベイラーの『配位化合物の化學』.槌田龍太郎), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, **12**, № 3, 24—27 (японск.)

Указано, что книга Мартелла и Кальвина «Химия внутрикомплексных соединений с металлами» менее полна, чем книга Бейлара «Химия координационных соединений» (1956, N. Y.). Даны пояснения к работам японских авторов, упомянутых в книге Бейлара. В. Ш.

4104. **О восстановлении хлористой меди.**— (關於「氯化亞銅的收回」的商榷), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 9, 448 (кит.)

4105. **Реакции двухвалентной ртути с галогенидами в ледяной уксусной кислоте. Коллинг** (Reaction of mercury (II) with halides in glacial acetic acid. Kolling Orland W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 11, 2717—2719 (англ.)

Р-ции между $Hg(CH_3COO)_2$ (I) и KX, где X — Cl, Br, J, в лед. CH_3COOH исследованы методами визуального (индикатор — малахитовая зелень) и потенциометрич. (цепь из стеклянного и каломельного электродов) титрования при 25°. Основными продуктами р-ций являются HgX_2. Избыток KX частично образует ионные пары или комплексы состава $K_n HgX_{2+n}$. Кислотность реагентов, ведущих себя в лед. CH_3COOH, как слабые к-ты, возрастает в ряду I < KCl < KBr < KJ. И. Рысс

4106. **Восстановление плутония четырехвалентным ураном. Рюдберг** (The reduction of plutonium by tetravalent uranium. Rydberg Jan), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **5**, № 1, 79—86 (англ.)

Изучено восстановление с помощью U (4+) плутония в смесях, образующихся при облучении UO_3 нейтронами и содержащих до 10^{-5} *M* U после растворения в HNO_3. При конц-ии HNO_3 1 *M* и более U (4+) восстанавливает > 99% всего Pu, присутствующего главным образом в виде Pu (4+), до Pu (3+) в течение 5 мин. U (4+) является более эффективным восстановителем для Pu (4+), чем $NH_2OH + Fe^{2+}$ или $H_4NOOSO_2NH_2 + Fe^{2+}$. Кроме того, при восстановлении U (4+) в систему не вводится посторонних ионов. В присутствии органич. р-рителя, эфира или метилизобутилкетона, Pu (6+) и Pu (4+) находятся почти целиком в органич. фазе, но при восстановлении переходят в виде Pu (3+) в водн. р-р, U (4+) и U (6+) остаются в органич. фазе, что позволяет осуществить полное выделение Pu из облученного U. Восстановление Pu (4+), находящегося в органич. фазе в виде комплекса с тиофенилтрифторацетоном, идет значительно медленнее, чем восстановление свободного Pu (4+). И. Слоним

4107. **Обмен атомами серы в полисульфидах. Кёрёш, Марош, Фехер, Шулек** (The exchange of sulphur atoms in polysulphides. Körös E., Maros L., Fehér I., Schulek E.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **4**, N 3-4, 185—186 (англ.)

С помощью р-ций с S^{35} показано, что происходит полный обмен атомами S между полисульфидами и сульфидами при одновременном нахождении их в р-ре. Обнаружен также обмен между элементарной S и Na_2S в р-ре в толуоле. Не обнаружено обмена между сульфидами и роданидами, а также между роданидами и тиосульфатами. А. Ревзин

4108. **Восстановление селенистой кислоты карбоновыми кислотами. Сривастава, Агарвал** (Reduction of selenous acid with carboxylic acids. Srivastava T. N., Agarwal S. P.), J. prakt. Chem., 1957, **4**, № 5-6, 319—323 (англ.; рез. нем.)

Восстановление H_2SeO_3 яблочной, лимонной, винной, малоновой, малеиновой, молочной и гликолевой к-тами

в присутствии HCl резко ускоряется, если к-ту предварительно обработать небольшим кол-вом $KMnO_4$. Действие $KMnO_4$ объяснено образованием промежуточных продуктов окисления к-т, обладающих различной устойчивостью и быстро восстанавливающих H_2SeO_3. Результаты аналогичны найденным при изучении восстановления $AuCl_3$ в аналогичных условиях (Mac Mahon, Srivastava, J. Indian Chem. Soc., 1943, **20**, 307).

И. Рысс

4109. **Растворение вольфрама в смесях плавиковой и азотной кислот. Роббинс** (The dissolution of tungsten in mixtures of hydrofluoric and nitric acids. Robbins D.), Metallurgia, 1957, **55**, № 331, 257—259 (англ.)

Скорость растворения W в смесях 69%-ной HNO_3 (I) и 55%-ной HF (II) максимальна при содержании ~ 40 об.% I и 60 об.% II; растворение W имеет автокаталитич. характер. W не растворяется в II, но введение $NaNO_2$, $NaNO_3$ или NO_2 резко ускоряет р-цию. По мнению авторов, W окисляется действием NO_2 до окисла; пленка окисла нерастворима в HNO_3 и в HCl, но легко растворяется в HF.

И. Рысс

4110. **О поведении рения по отношению к алюминию. Дамс, Зауэрвальд** (Über das Verhalten von Rhenium zu Aluminium. Dahms H., Sauerwald F.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 8, 260 (нем.)

Рентгенографически установлено образование смешанной фазы Al и Re в области 25 ат.% Re. Т. пл. 1500—1700°; кристаллы обладают большой твердостью.

В. Штерн

4111 К. **Молекулы и кристаллы в неорганической химии. Изд. 2-е. Ван-Аркел** (Molecules and crystals in inorganic chemistry. 2nd ed. Van Arkel A. E. New York, Interscience, 1957, 279 pp., ill., 4.75 doll.) (англ.)

4112 Д. **Исследования в области химии металлических соединений. (Свойства Mg_2Pb, Mg_2Sn, Mg_3Sb_2, Mg_3Bi_2 и пути их применения). Канканян А. Г.** Автореф. дисс. докт. хим. н., Ереванск. ун-т, Ереван, 1957

4113 Д. **Получение и исследование некоторых соединений бериллия с азотом. Ракинцис** (Darstellung und Untersuchung einiger Beryllium-Stickstoff-Verbindungen. Rakintzis Mikolaus Th. Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsch. Stuttgart, 1957 (нем.)

4114 Д. **Равновесия реакций комплексообразования в системе йодат — серебро. Реньер** (Iodato-silver complexing equilibria. Renier James J. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1955), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, **31**, N 3, 510—511 (англ.)

4115 Д. **Образование комплексов хлорида таллия и их экстракция в эфире. Хоррокс** (The formation of thallium chloride complexes and their extraction into ether. Horrocks Donald L. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1955), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, **31**, N 3, 444—445 (англ.)

4116 Д. **Влияние окислительно-восстановительных потенциалов заместителей на реакции замещения во внутренней сфере комплексных галогенидов сурьмы. Адамкулов К. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Среднеаз. ун-т, Ташкент, 1957

4117 Д. **Внутрикомплексные соединения азокрасителей. Эллингбо** (Chelate ring derivatives of azo dyes. Ellingboe John LaVerne.— Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1956), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, **31**, N 3, 403—404 (англ.)

4118 Д. **Пространственные влияния на константы образования комплексов металлов с β-дикетонами. Гутер** (Steric effects on the formation constants of metal chelates of betadiketones. Guter Gerald A. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1955), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, **31**, N 3, 430 (англ.)

4119 Д. **Исследование восстановления водородом некоторых молибдатов и реакций сероводорода с молибденовым ангидридом. Коллёй** (Étude de la réduction par l'hydrogene de quelques molybdates et des réactions de l'hydrogène sulfure sur l'anhydride molybdique. Colleuille Yves. Thèse, ingr-doct., Fac. sci. Univ. Lyon. Lyon, BOSC Frères, 1955 (франц.)

См. также: Элементы и простые в-ва 3780, 3789. Строение и св-ва молекул и кристаллов 3509, 3539, 3546—3549, 3551, 3613, 3616, 3620—3628, 3631—3633, 3637, 3651, 3762, 3768, 3778. Кинетика и механизм неорг. р-ций 3845. Комплексные соед. 3504, 3516—3518, 3552, 3566, 3601, 3641—3645, 3827, 3851, 3943, 3948. Синтез неорг. соед. 4671, 5195, 5210, 5248

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы *Г. Г. Воробьев, М. С. Яншина*

4120. **Космическая радиация и взаимосвязь Солнца и Земли. Симпсон** (The cosmic radiation and solar-terrestrial relationships. Simpson J. A.), Ann. géophys., 1955, **11**, № 3, 305—329 (англ.)

4121. **Химические испытания и активность Солнца. Пиккарди, Беккер** (Test chimico ed attività solare. Piccardi G., Becker U.), Geofis. e meteorol., 1956, **4**, № 4-5, 103—104 (итал.)

С 1 III. 1951 г. во Флоренции непрерывно производятся хим. испытания и произведено 83 812 дифференциальных осаждения BiOCl. Данные сопоставлены с активностью Солнца. Зависимость от активности Солнца получалась ясной и наглядной.

Н. Халатова

4122. **Влияние земных, солнечных и космических явлений на физико-химические и биологические реакции. Пиккарди** (L'influence des phénomèns terrestres, solaires et cosmiques sur les réactions physico-chimiques et biologiques. Piccardi G.), Ciel et terre, 1956, **72**, № 5-6, 227—244 (франц.)

Результаты ежедневных опытов по гидролизу р-ров $BiCl_3$ в течение ~ 5 лет графически обработаны, и изменения р-ций сопоставлены с космич. явлениями.

В. Красинцева

4123. **Зависимость между осаждением оксихлорида висмута (неорганическая реакция Пиккарди) и солнечной деятельностью. Беккер** (Ein Zusammenhang zwischen der Fällung von Wismutoxychlorid (anorganischer Test Piccardi) und der Sonnentätigkeit. Becker Udo), Arch. Meteorol., Geophys. und Bioklimatol., 1955, **B6**, № 4, 511—516 (нем.; рез. англ., франц.)

Доказывается, что скорость осаждения BiOCl находится в тесной связи с деятельностью солнечных пятен (коэф. корреляции ~ 0,9).

А. Гарибянц

4124. **Воздействие на воду электрического поля и излучения атмосферного и космического происхождения. Бут** (Wirkungen elektrischer Felder und Strahlungen atmosphärischen und kosmischen Ursprungs

auf das Wasser. Boute Carmen), Arch. Meteorol., Geophys. und Bioklimatol., 1955, **B7**, № 1, 146—155 (нем.)

Применяя статистич. метод при изучении влияния внешних источников энергии на характер р-ций в воде, автор подтвердил, что течение процесса гидролиза с образованием BiOCl зависит от того, в какой степени защищен сосуд, в котором происходит р-ция, от воздействия космич. и атмосферных лучей. С. Когон

4125. **Измерение содержания Li^6, He^3 и H^3 в метеоритах и их отношение к космической радиации. Файрман, Шварцер** (Measurement of Li^6, He^3 and H^3 in meteorites and its relation to cosmic radiation. Fireman E. L., Schwarzer D.), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, **11**, № 4, 252—262 (англ.)

С помощью активации нейтронами было измерено содержание He^3 и Li^6 в 6 железных (ЖМ) и 5 каменных метеоритах (КМ). Те и другие содержат большие кол-ва He^3 $(0{,}13—9)\cdot 10^{-6}$ *см³/г*. В КМ содержание Li^6 колеблется от $1{,}1\cdot 10^{16}$ до $6{,}2\cdot 10^{16}$ *атом/г*, а в ЖМ — $< 10^{14}$ *атом/г*. В ЖМ и КМ содержание He^3 обусловлено расщеплением ядер, вызываемым скорее космич. лучами большой энергии, чем медленными нейтронами. Измерялось содержание трития в ЖМ Norfork, Para de Minas и Charcas. Оказалось, что в момент падения в 1-ом содержалось $(2{,}7 \pm 0{,}3)\cdot 10^6$, во 2-ом $(5{,}9 \pm 1{,}2)\cdot 10^5$ и в 3-м $< 1{,}2\cdot 10^4$ *атом/г.* трития. По содержанию трития и He^3, найденных в Norfork, вычислен его возраст, равный $\geqslant 0{,}9\cdot 10^9$ лет; возраст остальных двух ЖМ составляет $\geqslant 1{,}7\cdot 10^9$ лет.

А. Искандерова

4126. **Содержание германия в хондритах. Точность и тщательность анализа, необходимые для его обнаружения. Ониси** (コンドライトのゲルマニウム含量. 痕跡分析の Accuracy と Precision. 大西寛), 科學, Кагаку, 1956, **26**, № 6, 306—307 (японск.)

Определено содержание Ge в двух смесях хондритов, каждая из которых состояла из 7 проб. Из размельченного материала отделяли путем обработки крепкой азотной и серной к-тами сульфидную и металлич. части. Из остатка выделяли силикаты путем обработки фтористоводородной к-той. Остаток растворяли в крепкой соляной к-те, после чего экстрагировали четыреххлористым углеродом и измеряли экстинкцию комплексной соли германий-фенилфлуорона. Среднее содержание Ge равно $10{,}8\cdot 10^{-4}$%, что на 7% больше величины, полученной Эль-Вардани (РЖХим, 1957, 60353), $10{,}0\cdot 10^{-4}$%. Эль-Вардани обрабатывал материал только фтористоводородной к-той, остаток фторида расплавлял с пиросульфатом калия и после разделения перегонкой Ge и HCl проводил колориметрич. определение с помощью фенилфлуорона. Расхождение данных автора и Эль-Вардани вызвано различием методов приготовления нормального р-ра германия и индикатора, а также различным выходом Ge. Данные Ониси и Эль-Вардани значительно ниже данных И. и В. Ноддак о среднем содержании Ge в хондритах — $31\cdot 10^{-4}$% и Гольдшмидта — $55\cdot 10^{-4}$% в метеоритах. Вычислено космич. атомное отношение Ge/Si = $= 2{,}3\cdot 10^{-5}$, среднее содержание Si в хондритах 18% взято по Юри и Крейгу (**РЖХим, 1955, 21023**). **Л. Левин**

4127. **О ядрах морской соли в атмосфере. Исоно** (On sea-salt nuclei in the atmosphere. Isono K.), Geofis. pura e appl., 1957, **36**, № 1, 156—164 (англ.)

Капели облаков, собранные на высоте 1500 *м* над уровнем моря, изучены с помощью электронного микроскопа. Установлено, что $\sim$ 30% ядер капель с радиусом > 5 μ состоит в основном из NaCl. Масса ядер составляет $\sim 10^{-12} — 10^{-13}$ *г*. Частицы соли были обнаружены также в кристаллах снега. По-видимому, они являются центрами конденсации тех капель, радиус которых превосходит 5 μ. Л. Афанасьева

4128. **Методы геохимических исследований за рубежом. Щербина В. В.**, Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, **86**, № 2, 294—300

Обзор. Библ. 23 назв. Т. Ионас

4129. **Отчет о некоторых важнейших итогах XX Международного Геологического Конгресса. Садецкий-Кардоши** (Beszámoló a XX. Nemzetközi Geológiai Kongresszus néhány fontosabb tudományos eredményéről. Szádeczky-Kardoss Elemér), Földt. közlöny, 1957, **87**, № 1, 102—113 (венг.)

4130. **Об изотопических исследованиях для хронологии мира. Панет** (Beiträge der Isotopenforschung zur Chronologie der Welt. Paneth F. A.), Svensk kem. tiskr., 1957, **69**, № 5, 257—279 (нем.)

Обзор метода определения абс. возраста.

В. Любимов

4131. **Методика составления металлогенических карт. Дворцова К. И., Горецкая Е. Н.**, Материалы Всес. н.-и. геол. ин-та, 1957, вып. 22, 129—149

4132. **Совещание о типах металлогенических карт. Радкевич Е. А.**, Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 5, 130—135

4133. **Рудные комплексы и типы эндогенных месторождений подвижных зон и их распределение в ходе геологического развития этих зон. Лабазин Г. С.**, Материалы Всес. н.-и. геол. ин-та, 1957, вып. 22, 65—110

4134. **Общие принципы регионального металлогенического анализа. Семенов А. И., Серпухов В. И.**, Материалы Всес. н.-и. геол. ин-та, 1957, вып. 22, 5—20

4135. **Генетические типы месторождений редких элементов. Гинзбург А. И.**, Разведка и охрана недр, 1957, № 6, 1—12

Рассмотрены следующие типы месторождений: I. Магматич. и метасоматические, генетически связанные с щел. породами: 1) магматич.; 2) позднемагматич.; 3) метасоматич. карбонатитовые. II. Магматические, связанные с основными магмами. III. Пегматитовые, связанные с гранитами; 1) урано-редкоземельные; 2) берилло-мусковитовые; 3) тантало-бериллиевые; 4) литиевые; 5) сподуменовые. IV. Пегматитовые, связанные с сиенитами: 1) пирохлор-цирконовые; 2) пирохлор-ильменорутиловые. V. Пневматолито-гидротермальные: 1) в алюмосиликатной среде; 2) в карбонатной среде. VI. Гидротермальные: 1) кварц-касситеритовые и кварц-вольфрамитовые; 2) кварц-молибденитовые; 3) золото-кварцево-турмалиновые и золото-кварцевые; 4) медно-колчеданные и колчеданно-полиметаллические; 5) медно-молибденовые; 6) полиметаллич. (галенито-сфалерито-кварцево-карбонатные); 7) тетраэдрит-борнит-халькопиритовые; 8) полиметаллич. с широким развитием сульфоантимонидов свинца; 9) редкоземельные (гематит-паризитовые, сидерит-паризитовые, галенит-паризитовые); 10) золото-теллуровые; 11) киноварь-антимонитовые, реальгар-аурипигментовые и марказитовые. VII. Осадочные: 1) обломочные — цирконо-ильменитовые и цирконо-ильменито-рутиловые, ксенотимо-монацитовые, танталито-касситеритовые; 2) соляные — существенно натриевые, существенно калиевые; 3) железные, марганцовые и алюминиевые; 4) ураново-ванадиевые; 5) биохимические; 6) угольные. Г. Воробьев

4136. **Электропроводность мерзлых горных пород и зависимость ее от процессов миграции и фазовых превращений воды. Ананян А. А.**, Тр. совещания по инж.-геол. свойствам горн. пород и методам их изучения. М., 1957, 117—122

4137. Величины радиоактивности пород и минералов. Айтхал (Radioactive contents of rocks and minerals. Aithal V. Seetharam), J. Indian Inst. Sci., 1956, 38, № 3, A15-A162 (англ.)
Исследована α-активность 24 образцов минералов из различных мест-ний Индии. Эквивалентное содержание урана составляет (в %): урановая смоляная руда 55,93, самарскит 6,42—1,87, монацит 3,70—1,12, колумбит 3,08, магнетит 0,65—0,015, ортит 0,62—0,03, циркон 0,42—0,09, апатит 0,25—0,06, колумбит-танталит, 0,06, ильменит 0,02. См. также РЖХим, 1956, 51129; 1957 47727. Г. Воробьев

4138. Новые минералы. V. Бонштедт-Куплетская Э. М., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 3, 375—381
Новые минералы; изостаннин (изостаннит), цирконолит, урановый минерал А (окисел или уранат с Pb, K, Na, Ca и Ba), урановый минерал В (кальциевый аналог казолита?), урановый минерал С (с Th, Pb, Ca и Ba), кеттнерит, алюмоферроашарит, преображенскит, хейдорнит, арсенат-беловит, фосфат-беловит, коффинит (дополнения), болтвудит, ниокалит, серпентинтальк, ледикит. Номенклатура минералов группы серпентина: хризотил (ортохризотил, клинохризотил, парахризотил); лизардит, антигорит. Номенклатура минералов глин: группа монтмориллонита — смектиты, группа каолинита — кандиты. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 68631. Г. Воробьев

4139. Коэсит, новая, устойчивая при высоких давлениях модификация кремнезема и связанные с ней вопросы. Хитаров Н. И., Геохимия, 1957, № 3, 265—266
Обзор. Библ. 5 назв. Г. Воробьев

4140. Тождество ноцерита и флюоборита. Бризи, Эйтель (Identity of nocerite and fluoborite. Brisi Cesare, Eitel Wilhelm), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 3-4, 288—293 (англ.)
См. РЖХим, 1957, 33671.

4141. Материалы по изучению люминесценции минералов. V. Свободные атомы элементов и интерметаллические соединения. Барсанов Г. П., Шевелева В. А., Тр. Минералог. музея. АН СССР, 1957, вып. 8, 17—24
Изучен характер люминесценции алмазов в УФ- и катодных лучах, по данным просмотра 159 образцов. 267 образцов 24 других минералов из класса самородных элементов и интерметаллич. соединений свечения не обнаружили. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 38828. Г. Воробьев

4142. Несколько замечаний о явлениях химического изменения минералов. Григорьев Д. П., Зап. Узбекист. отд. Всес. минералог. о-ва, 1955, вып. 8, 85—104
Рассмотрены образование псевдоморфоз замещения и замещение минералов с переотложением. Определены возможные пути поступления и удаления в-ва, механизм хим. р-ций, возможность избирательного характера замещения, объемные соотношения при явлениях изменения. Библ. 36 назв. Т. Ионас

4143. Определение содержания воды в минерале с помощью инфракрасных лучей. Карюкина В. Н., В сб.: Соврем. методы минералог. исследования горн. пород руд и минералов. М., Гостеолтехиздат, 1957, 230—240

4144. Обобщенные представления о генезисе отложений самородной меди. Корнуолл (A summary of ideas on the origin of native copper deposits. Cornwall Henry R.), Econ. Geol., 1956, 51, № 7, 615—631 (англ.)
Рассмотрены условия образования самородной меди в базальтовых лавах, гипабиссальных мафических интрузивах, ультрамафических интрузивах, кластич. осадочных породах, окисленных рудах и современных болотах. Г. Воробьев

4145. Обнаружение некоторых соединений урана в горных выработках методом люминесцентного анализа. Чаплыгин М. И., Разведка и охрана недр, 1957, № 7, 54—59

4146. Интрузивные комплексы. Морозенко Н. К., Грушевой В. Г., Материалы Всес. н.-и. геол. ин-та, 1957, вып. 22, 32—64

4147. Дискуссия по статье: Кузнецов Ю. А. «Железооруденение и генетические типы интрузий». Ответ автора на замечания В. Г. Кореля. Кузнецов Ю. А. Изв. АН СССР, Сер. геол., 1957, № 7, 119—122
К РЖХим, 1957, 54186, 54187.

4148. Современные петрологические теории и гипотезы в области образования магматических пород. Соболев В. С., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 2, 301—310
Обзор. Библ. 46 назв. Т. Ионас

4149. Проблема образования гранита. Половинкина Ю. Ир., Материалы Всес. н.-и. геол. ин-та, 1957, вып. 21, 123—152
Обзор. Библ. 304 назв. Г. Воробьев

4150. Об определении глубины кристаллизации изверженных пород и магматических рудных отложений. Садецкий-Кардошш (On the determination of the depth of crystallization of igneous rocks and magmatic ore deposits, Szádeczky-Kardoss E.), Acta geol. Acad. sci. hung., 1957, 4, № 3-4, 341—360 (англ.; рез. русск.)

4151. К характеристике некоторых докембрийских гранитов Северной Карелии (интрузивный комплекс Нуорунен). Билибина Т. В., Дашкова А. Д., Материалы Всес., н.-и. геол. ин-та, 1957, вып. 21, 39—47
Проведено микроскопич. изучение шлифов и искусств. протолочек и выполнено 2 хим. анализа. Г. Воробьев

4152. Авгитовый гранит из гранодиоритового массива Боранья (Западная Сербия). Карамата (Augit-Granite im Granodioritmassiv der Boranja (West-Serbien). Karamata Stevan), Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1957, 37, № 1, 51—63 (нем.)
Исследованы узкие полосы авгитового гранита в третичном массиве гранодиоритов и монцонитов в связи с процессом контактного метаморфизма (образование скарнов и мраморов). При переходе роговообманково-кварцевого монцонита в авгитовый гранит роговая обманка (20,0%) и биотит (4,0%) полностью замещаются авгитом (19,0%); кол-во ортоклаза увеличивается от 30,0 до 48,0%; кол-во андезина уменьшается от 30,5 до 24,0%, кварца от 14,5 до 8,0%. Хим. состав обеих пород соответственно (в %): SiO_2 62,01; 61,52; TiO_2 0,36; 0,39; Al_2O_3 16,21; 17,56; Fe_2O_3 2,21; 0,61; FeO 2,68; 1,55; MnO 0,11; 0,08 MgO 3,67; 2,25; CaO 4,68; 6,32; Na_2O 3,31; 2,86; K_2O 4,63; 6,37; P_2O_5 0,21; 0,20; $H_2O^{+110°}$ 0,29; 0,24; $H_2O^{-110°}$ 0,05; 0,21; сумма 100,42; 100,16. Намечается следующий миграционный ряд хим. элементов: Fe, Mn, Mg > Na, (P) > Si > Al, (Ti); Ca и K инертны. Г. Воробьев

4153. Ритмично-полосчатые кварцевые порфиры горы Бугдаи (юго-восточное Забайкалье). Кормилицын В. С., Мануйлова М. М., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 3, 355—364
Описана петрография кварцевых порфиров, приуроченных в составе серии малых интрузий к крупной тектонич. зоне. Последняя пересекает варисские порфировидные граниты и метаморфизованные отложения палеозоя и юры. Приведено 4 хим. анализа кварцевых порфиров. Образование полосчатости объясняется воздействием легкоподвижных, обогащенных SiO_2 р-ров,

которые обособлялись по ослабленным поверхностям течения магмы. Г. Воробьев

4154. **Триасовые диабазы западного склона Западного Верхоянья. Вихерт А. В.,** Докл. АН СССР, 1957, 114, № 1, 169—171

Описаны диабазовые тела в толще триаса, представленной чередующимися аргиллитами и песчаниками. Выделяются три типа диабазов: 1) с мелкозернистой гиалоофитовой и пойкилоофитовой структурой, 2) порфириты с мелкозернистой интерсертальной и сидеронитовой структурой и миндалекаменной текстурой и 3) порфириты с микрозернистой интерсертальной и долеритовой структурой. Приведен хим. состав нормального диабаза и среднего из 4 анализов миндалекаменных диабазовых порфиритов. Г. Воробьев

4155. **Основные и ультраосновные породы северной части Першанских гор. Димитреску** (Asupra unor roci eruptive bazice şi ultrabazice din nordul munţilor Perşani. Dimitrescu R.), Comun. Acad. RPR, 1957, 7, № 2, 243—248 (рум.; рез. русск., (франц.)

Кратко описаны серпентиниты, габбровидные породы и диабазы в составе верхнемезозойских отложений. Приведено 3 неполных хим. анализа серпентинитов. Г. Воробьев

4156. **О генезисе щелочных пород интрузии Ирису (Таласский Алатау). Молчанова Т. В.,** Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 7, 87—97

Щелочные породы интрузии Ирису, представленные пироксенитами с нефелином, шонкинитами и нефелиновыми сиенитами, ранее рассматривались как продукты дифференциации магмы. Полученный автором материал позволил сделать выводы, что некоторые разновидности этих пород образовались в результате процессов метасоматоза, другие имеют гибридное происхождение и лишь незначительной части пород интрузии свойственна собственно магматич. природа. Процессам метасоматоза подвергались карбонатные породы, при ассимиляции которых магма претерпевала значительную десиликацию. Резюме автора

4157. **О наличии щелочных горных пород в северной части Першанских гор. Димитреску** (Asupra prezenţei rocilor alcaline în partea nordică a Munţilor Perşani. Dimitrescu R.), Comun. Acad. RPR, 1957, 7, № 1, 113—116 (рум.; рез. русск., франц.)

По данным микроскопич. и хим. анализов исследованные породы являются трахитами и бостонитовыми порфирами с фенокристаллами санидина. Т. Ионас

4158. **Щелочные трахиты на северо-западном Кавказе. Афанасьев Г. Д., Борсук А. М.,** Изв. АН СССР, сер. геол., 1957, № 3, 83—87

Кратко описаны трахиты, относящиеся к кайнозойскому вулканизму. Определен минералогич. состав и произведен частичный хим. анализ. Г. Воробьев

4159. **О контактовых явлениях в диабазовых ксенолитах. Фишман М. В.,** Тр. Коми фил. АН СССР, 1957, № 5, 67—76

Описано сложное взаимоотношение метаморфизованных диабазов (кембрий) и прорывающих их гранитов по р. Торговой в Приполярном Урале. Минералогич. состав нормального диабаза: плагиоклаз № 45—48, роговая обманка, хлорит, сфен, гранат, апатит, рудный минерал (вторичные процессы — соссюритизация, хлоритизация). Состав диабаза из ксенолита: плагиоклаз № 40—42, роговая обманка, биотит, хлорит, кварц, альбит, сфен, апатит, гранат, циркон, рудный минерал (вторичные процессы — каолинизация, биотитизация, окварцевание, хлоритизация, альбитизация). Последовательность процесса приконтактовых преобразований: моноклинный пироксен → роговая обманка → биотит (с одновременным образованием циркона); роговая обманка → биотит → хлорит (с одновременным образованием рутила). В ходе биотитизации амфиболов высвобождаются Ca и Ti, которые в случае взаимодействия могут образовать сфен. При деанортизации плагиоклаза Ca может перейти в апатит. Автор обращает внимание на образование в процессе метасоматоза идиоморфных акцессорных минералов, по которым, таким образом, не может быть определено относительное время их образования. Г. Воробьев

4160. **Полевые шпаты порфиров Зыряновского района Рудного Алтая. Ким В. А.,** Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1957, вып. 2, 42—59 (рез. каз.)

Произведено микроскопич. и хим. изучение (хим. анализы не приводятся) альбита, микроклина, ортоклаза, анортоклаза и адуляра из пластообразных порфиров, залегающих в палеозойских осадочных и туфогенных отложениях. Все полешпаты имеют вторичное происхождение (поствулканич. автометасоматоз, гидротермальный метаморфизм и пр.). Изучены взаимные переходы и изменение кристаллооптич. свойств в связи с изменением хим. состава (изоморфизм). Г. Воробьев

4161. **О типах карбонатитовых месторождений и их связи с массивами ультраосновных — щелочных пород. Бородин Л. С.,** Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 5, 3—16

Для карбонатитовых месторождений можно наметить единый ряд, в котором выделяются 2 крайних типа: 1) столбообразные тела карбонатитов («ядра», plug), приуроченные к генетически чуждым породам — гранито-гнейсам, гранитам и т. п., и 2) карбонатитовые тела или зоны, пространственно связанные с массивами ультраосновных — щел. пород. Автор приходит к выводу, что образование карбонатитовых месторождений тесно сопряжено с процессами метасоматич. изменения ультраосновных пород (пироксенитов и др.). Важнейшую роль при этом играет процесс нефелинизации пироксенита. Резюме автора

4162. **Петрография и возрастные взаимоотношения некоторых дайковых пород восточной Волыни. Лебединский В. И.,** Научн. зап. Днепропетр. ун-та, 1956, 53, 109—120

На основе микроскопич. изучения в составе дайковых пород выделены разности: 1) гранит-порфиры и фельзиты и 2) порфириты. Вмещающие породы — гнейсо-магматитовый комплекс, инъецированный и магматизированный породами Житомирско-Коростышевского интрузивного комплекса. Приведены хим. анализы названных и близких к ним пород, частично по литературным данным. Кратко воспроизводится хим. обстановка образования даек. Г. Воробьев

4163. **К геохимии урана и тория. Распределение радиоактивных элементов в изверженных породах Северной Киргизии. Туровский С. Д.,** Геохимия, 1957, № 2, 166—176 (рез. англ.)

В 340 пробах из интрузивных комплексов различных тектоно-магматич. эпох и разновозрастных магматич. фаз одной эпохи определено содержание Th, U, Ra и отношение Th : U. Полученные средние значения (в %) соответственно: варисская эпоха $6{,}6 \cdot 10^{-3}$; $0{,}9 \cdot 10^{-3}$; $3{,}06 \cdot 10^{-10}$; 7,3; каледонская эпоха $1{,}34 \cdot 10^{-3}$; $0{,}31 \cdot 10^{-3}$; $1{,}05 \cdot 10^{-10}$; 4,3; допалеозойские эпохи $2{,}8 \cdot 10^{-3}$; $0{,}16 \cdot 10^{-3}$; $0{,}54 \cdot 10^{-10}$; 17,5. Породы варисской эпохи по сравнению с породами других эпох характеризуются повышенным содержанием Th и U (при $Th \geqslant U$). Различие в содержании этих элементов может быть использовано для возрастной корреляции интрузивных образований. Колич. распределение и соотношение U и Th позволяет предположить наличие в каждой эпохе самостоятельного источника протомагмы со специфич. геохим. особенностями. Максимум накопления U и Th происходит в конечных петрохимически кислых, ультракислых и щел. дифференциа-

тах. Однако U в них накапливается в относительно бо́льших кол-вах, чем Th, в связи с большей подвижностью его соединений. Т. Ионас

4164. Некоторые аномальные отношения K : Rb в изверженных породах и их петрологическое значение. Тейлор, Эмелеус, Эксли (Some anomalous K/Rb ratios in igneous rocks and their petrological significance. Taylor S. R., Emeleus C. H., Exley C. S.), Geochim. et cosmochim. acta, 1956, **10**, № 4, 224—229 (англ.)

Исследовано 58 образцов. Величины K (в %), Rb (в 10^{-4}%) и K : Rb соответственно равны: Новой Зеландии — габбро и базальты 0,26—1,44, 9—56, 244—375, андезиты 1,31—2,65, 39—153, 173—377, трахиты (I) 3,06—4,59, 125—205, 186—312, сиенит 2,90, 105, 276, риолит (II) 3,08—3,89, 345—365, 84—110, неизмененные граниты Корнуэлла (III) 3,84—5,00, 345—800, 78—111, гранодиориты, фельзиты и гранофиры Ирландии (IV) 2,15—4,97, 115—240, 176—283, неизмененные граниты (V) 4,03—4,10, 285—380, 106—144. Содержание Ba, Sr и Zr (в 10^{-4}%) в **II, III, V** и в 42 образцах гранитов Северной Америки (**VI**), исследованных Аренсом (частное сообщение), равно: Ba **II** $<$ 10, **III** 105, **V** 230, **VI** 1300; Sr **II** $<$ 10, **III** 60, **V** 45, **VI** 180; Zr **II** 115, **III** 47, **V** 310, **VI** 170. Величина отношения K : Rb в **I** и **IV** согласуются с величинами, полученными Аренсом для большого числа образцов изверженных пород и метеоритов (Ahrens L. H. и др., Geochim et Cosmochim. Acta, 1952, **2**, 229—242). Сравнительно малая величина отношения K : Rb в **II, III** и **V**, величины содержания Ba, Sr и Zr приводит к выводу, что эти породы кристаллизовались из магмы, прошедшей более быстро фазу дифференциации. Р. Хмельницкий

4165. Изменение состава и физических свойств турмалинов в зависимости от их положения в пегматите. Стац, Мурата, Гласс (Variation of composition and physical properties of tourmaline with its position in the pegmatite. Staatz M. H., Murata K. J., Glass Jewell J.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 9-10, 789—804 (англ.)

По данным полуколич. спектральных анализов 10 образцов в турмалине из пегматитов Кварц-Крик содержание K, Rb, Cs, Pb, Be, Li возрастает по направлению к центральной части пегматитового тела, а Fe, Mg, Ti, Na, Co, Ni, Cr, V — падает. Стабильные элементы: Ga, Ir, Se, Zr, Nb, Sn, Cu, Bi, Zn. Конц-ия Mn и La максимальна на участках между ядром и краевой зоной пегматита. Т. Ионас

4166. Новая находка минерала из группы чильдренита эосфорита в пегматитах Восточного Забайкалья. Корнетова В. А., Тр. Минералог. музея. АН СССР, 1957, вып. 8, 154—159

В пегматитовых телах трубообразной и сигарообразной формы, залегающих в слюдистых сланцах, встречен редкий минерал — средний член изоморфного ряда чильдренит — эосфорит. Он приурочен к пустоткам во внутренних частях сильно альбитизированного пегматита, где ассоциирует с кварцем, альбитом и апатитом. Размер кристаллов до 12 *мм* длины и 0,5 *мм* в поперечнике. Хим. состав (в %): CaO 0,80, MgO 0,54, FeO 15,70, MnO 14,74, Al_2O_3 17,33, Fe_2O_3 1,79, P_2O_5 31,22, H_2O+ 15,28, нераств. остаток (SiO_2) 1,60, сумма 99,56. Спектральным анализом дополнительно открыты: Sr и Be — слабые линии, Sn — очень слабые, Ti — ничтожные следы; ф-ла: $(Fe^{2+}, Mg, Mn, Ca)_{1,00}(Al, Fe^{3+})_{0,82}PO_4(OH)_{1,46} \cdot 1,18\ H_2O$. Сверху кристаллы покрыты тонкокристаллич. светлой корочкой состава: Al и Si — выше средних линий, Ca, Mn и Fe — средние линии, Be и Sr — слабые линии, P — очень слабые, Ti — ничтожные следы. Парагенетич. ассоциация эосфорита указывает на его выделение в гидротермальную стадию пегматитового процесса. Образование розовых головок кристаллов связано с переходом железистых разностей в марганцевые. Г. Воробьев

4167. Шведские пирофиллитовые отложения и оптические свойства пирофиллита. Хенриквес (Swedish pyrophyllite deposits and the optical properties of pyrophyllite. Henriques Ake), Arkiv mineralogi och geol., 1957, **2**, № 3, 279—282 (англ.)

Краткое сообщение о новых определениях оптич. свойств и хим. состава пирофиллита из докембрийских кианитсодержащих кварцитов. Результаты хим. анализа (в %): SiO_2 64,88, TiO_2 0,02, Al_2O_3 28,64, Fe_2O_3 0,48, MnO 0,02, CaO 0,03, MgO 0,08, Na_2O 0,03, K_2O 0,04, H_2O- 0,09, H_2O+ 5, 47, сумма 99,78. Г. Воробьев

4168. Случай вторичного обогащения железистых кварцитов на Оленегорском месторождении. Белевцев Я. Н., Теплицкая Н. В., Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 2, 411—413

Вторичное обогащение железистых кварцитов (увеличение кол-ва рудных минералов, пироксена и амфибола, заменяющих кварц в рудных и безрудных прослоях) относится к периоду общего метафорфизма осадков. Минералогич. состав руды (в %): амфибол и пироксен 18, гематит 12, магнетит 59, кварц 8. Хим. состав первых четырех соответственно (в %): SiO_2 51,78; 55,29; 0,46; 0,40; TiO_2 0,10; 0,09; 0,02; сл.; Al_2O_3 0,07; 4,45; 0,20; 0,08; Fe_2O_3 10,92; 8,86; 97,20; 69,99; FeO 6,80; 3,23; 0,14; 29,00; MnO 0,13; 0,08; не обн.; 0,10; MgO 19,95; 9,86; 0,25; 0,32; CaO 8,92; 13,40; 0,07; 0,14; $Na_2O + K_2O$ 0,02; 4,26 + 0,16; 0,36; 0,06; P_2O_5 0,17; 0,17; 0,11; 0,11; H_2O 0,00; 0,16; 0,00; 0,00; п. п. п. 1,20; 0,47; 1,26; 0,14; сумма 100,06; 100,48; 100,07; 100,34. Среднее содержание Fe 33%. Т. Ионас

4169. Метасоматическая эволюция гранито-гнейса из Вондроте — Вельке (Нижние Судеты). Козловская (Metasomatic evolution of the granite-gneiss of Wądroże Wielkie (Lower Silesia). Kozłowska M.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, **5**, № 5, 551—554 (англ.; рез. русск.)

По новым петрографич. данным, названные гнейсы образовались не из гранита, а путем многофазной метасоматич. гранитизации слюдяных парасланцев. Г. Воробьев

4170. Проблемы происхождения гранита из Кудовы. Борковская (Problems of the genesis of granite from Kudowa. Borkowska M.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 5, 555—559 (англ.; рез. русск.)

По данным микроскопич. изучения кудовского гранита в Средних Судетах и его контактов с роговообманковыми и слюдяными сланцами, сделан вывод о метасоматич. происхождении этой породы. Г. Воробьев

4171. Метаморфическое происхождение гранита из Яворника (Нижняя Силезия). Бурхарт (The metamorphic origin of the granite of mount Jawornik (Lower Silesia). Burchart J.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 5, 555—559 (англ.; рез. русск.)

На основе петрографич. изучения гранита и вмещающих сланцевых пород установлено, что гранит образовался путем многоэтапного метасоматич. преобразования милонитов. Г. Воробьев

4172. О так называемом пержанском граните Украины. Половинкина Ю. Ир., Материалы Всес. н.-и. геол. ин-та, 1957, вып. 21, 56—65

По данным геологич. и петрографич. исследования с применением микроскопич., хим. и термич. методов, породы р-на Перги (Ровенская обл.) не являются гранитами, как считали ранее. В действительности это кварц-микропертитовые метасоматич. образования, возникшие путем замещения микроклин-пертитом и кварцем различных пород — мигматита, гранита, гнейса и пегматита. Приведены хим. анализы названных пород. Г. Воробьев

4173. **Апофиллит из ущелья Гакмана в Хибинах. Барабанов В. Ф.** Докл. АН СССР, 1957, 114, № 14, 876—879

В эгирино-роговообманковых нефелиновых сиенитах прослеживается серия маломощных апофиллито-натролитовых жил. Кроме этих двух минералов, в жилах присутствуют: эгирин, лампрофиллит и в меньшем кол-ве арфведсонит, микроклин, апатит, эвколит, флюорит, кальцит, опал и катаплеит. Генезис жил конкреционно-метасоматический; они возникли в результате глубокого изменения вмещающих пород под действием постмагматич. р-ров. При этом часть минералов переотложилась (апатит, эвколит, эгирин, арфведсонит, микроклин), иногда с незначительным изменением состава (эвдиалит → эвколит). Другие минералы подверглись существенному хим. изменению: за счет нефелина образовались последовательно содалит, канкринит и натролит; последний заместился микроклином. Образование апофиллита связано с изменением ринколитловчоррита при участии углекислых гидротермальных р-ров. Апофиллит представлен двумя разностями: желто-зеленой и белой. Хим. состав первой (в %): SiO_2 52,86, TiO_2 0,15, Al_2O_3 0,76, Fe_2O_3 0,19, CaO 24,59, MgO 0,11, MnO 0,04, Na_2O 0,15, K_2O 4,89, F_2 1,77, H_2O+ 12,12, H_2O- 0,27, сумма (с поправкой на F и H_2O) 96,89. В белой разности определено 1,92% F; кроме того спектральный анализ открыл: средние линии Sr и следы Be, Ga, Y, Ba. Произведено подробное кристаллографич. изучение обеих разностей. В процессе выветривания апофиллит покрывается белой землистой корочкой, состоящей из смеси опала и кальцита.

Г. Воробьев

4174. **О боровой минерализации Верхне-Учуленского месторождения в Горной Шории. Кляровский В. М.,** Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 1, 40—43

В составе контактово-метасоматич. скарновых железных руд описана борная минерализация, представленная ашаритом, людвигитом и аксинитом. В тесной ассоциации с ними находится магнетит, образующий совместные псевдоморфозы по карбонатам (доломит, анкерит и сидерит). Приведены 7 полных хим. анализов боратовых руд (содержание B_2O_3 колеблется от 0,75 до 2,93%) и рентгенограмма ашарита. Предполагается, что все районы прорыва кембрийских доломитовых известняков и доломитов Тельбесским плутоном являются перспективными в отношении бора.

Г. Воробьев

4175. **Схема генетической классификации гидротермальных месторождений. Миловский А. В.,** Вестн. Моск. ун-та. Сер. биол., почвовед., геол., геогр., 1957, № 1, 191—197

Выделяются следующие типы руд: I. Высокотемпературные (500—350°) — 1) золото-кварцевые и золото-мышьяковые; 2) кварцево-касситеритовые (с W); 3) кварцево-вольфрамитовые; 4) кварцево-молибденитовые; 5) глаукодо-кобальтиновые; 6) свинцово-цинковые; 7) графитовые; 8) магнетитовые; 9) медно-(золото)-турмалиновые и медно-оловянные; 10) олово-вольфрам-висмут-мышьяковые. II. Среднетемпературные (350—200°) — 11) кобальт-медно-урановые; 12) золото-сульфидные; 13) полиметаллич. и медные (жильные); 14) марганцовые карбонатно-окисные и силикатно-окисные; 15) сидеритовые; 16) асбестовые, тальковые и магнезитовые; 17) баритовые и флюоритовые; 18) медные, медно-молибденовые и молибденовые (порфировые); 19) сульфидно-касситеритовые; 20) кобальт-никель-висмут-серебро-урановые; 21) колчеданные; 22) оловянные и свинцово-цинковые (с Ag или Au). III. Низкотемпературные (200—50°) — 23) борнит-халькопиритовые; 24) сурьмяно-ртутные; 25) пьезокварцевые; 26) свинцово-цинковые; 27) медно-цеолитовые; 28) золото-серебряные; 29) сурьмяно-ртутно-мышьяковые; 30) баритовые и флюоритовые; 31) алунитовые; 32) кальцитовые (исландский шпат). Г. В.

4176. **Гипогенные жилы северного Перу. Эриксен** (Hypogene veins of northern Peru. Ericksen George E.), Bol. Soc. geol. Peru, 1956, 30, 141—157 (англ.; рез. исп.)

Описаны структуры, минералогия, парагенезис и условия формирования гидротермальных жил с Pb, Zn, Cu, Sb и W. Установлен порядок выделения минералов.

Г. Воробьев

4177. **Минералогия Александровского и Западно-Александровского месторождений. Моссур П. М., Моссур Е. А.,** Сб. науч. тр. Казахск. горно-металлург. ин-та, 1956, № 14, 44—68

Исследован минералогич. состав руд двух из 6 полиметаллич. месторождений Александровской группы в Баянаульском р-не Павлодарской обл. Вмещающие породы — осадочно-вулканич. осадки силура и девона, ранневарисские интрузивы и четвертичные слои. Описаны минералы: первичные рудные — пирит, гематит, магнетит и мушкетовит, сфалерит, халькопирит, пирротин, блеклая руда, галенит, борнит, халькозин; вторичные рудные — борнит, халькозин, ковеллин; жильные — кварц, кальцит, хлорит, серицит, флюорит, барит. Месторождение формировалось в 4 этапа: 1) кварц-пиритовый, 2) кварц-пирит-магнетитовый, 3) полиметаллич. и 4) хлорито-кальцитовый. Спектральные анализы обнаружили в рудах, кроме Pb, Zn и Cu—Bi, Sn, Mo, F, при полном отсутствии Ni, Co и Cr, что указывает на связь месторождения с кислой магмой.

Г. Воробьев

4178. **Новое меднопорфировое месторождение в массиве вторичных кварцитов Жекежуан в Центральном Казахстане. Русаков М. П.,** Изв. АН КазССР, Сер. геол., 1957, вып. 1 (26), 37—45 (рез. каз.)

Приведены геология, тектоника и некоторые геофиз. данные о новом месторождении Cu, приуроченном к массиву вторичных кварцитов. Последние образовались в результате гидротермального окварцевания эффузивных порфиров и их туфов в связи с варисской интрузией гранитов. Оруденение представлено сульфидами Cu и Fe с примесью Mo, Pb и, возможно, Ag и Au. По предварительным данным, запасы валовой Cu до глубины 100 *м* составляют 50—100 тыс. *т*, при содержании Cu в руде 0,5—1%.

Г. Воробьев

4179. **Некоторые методические вопросы изучения элементов-спутников в полиметаллических рудах Алтая. Литвинович А. Н.,** Тр. Алтайск. горно-металлург. н.-и. ин-та, 1957, 4, 3—14

4180. **Минералы Азатекского свинцово-сурьмяного месторождения и их парагенетические ассоциации. Сагателян Э. А.,** Изв. АН АрмССР, 1957, 10, № 2, 11—27 (рез. арм.)

В Даралагезском рудном районе (Армения) в вулканогенно-осадочной толще среднего эоцена прослеживаются рудные тела сложной формы. Руды включают 3 парагенетич. ассоциации: 1) пирит — галенит — сфалерит, 2) сульфоантимониты — галенит — блеклая руда — пирит — сфалерит, 3) антимонит — пирит — сфалерит. Описаны следующие минералы (с использованием рентгеновских, спектральных и хим. анализов и хим. испытаний, в скорбках состав в %): антимонит (Sb 65,84, Cu 0,30, Fe 0,23, As 0,1, S 25,63), буланжерит (Pb 29,91, Sb 12,52, S 10,12, Fe 0,31, As 0,1—0,5, Cu 0,08, SiO_2 44,35, Ni и Ag $n \cdot 10^{-2}$, Te $n \cdot 10^{-3}$), плагионит (Sb и Pb $n \cdot 1$, Ag, Bi и Fe $n \cdot 10^{-1}$, As и Hg $n \cdot 10^{-2}$), геокронит (Pb, Sb и As $n \cdot 1$, Fe и Cu $n \cdot 10^{-1}$, Ag $n \cdot 10^{-2}$, Bi и Sr $n \cdot 10^{-4}$), семсеит (Pb и Sb $n \cdot 10$, As и Ag $n \cdot 10^{-1}$, Bi $n \cdot 10^{-3}$), бурнонит (Cu 13,22, Pb 41,30, Sb 24,35, Fe 3,06, S 18,22, As 0,1, Ag $n \cdot 10^{-2}$, Sr $n \cdot 10^{-3}$, Bi $n \cdot 10^{-4}$), блеклая руда (тетраэдрит) (примеси As и Ag), галенит, сфалефит (Fe 3—8, Mn

и Cd $n \cdot 10^{-1}$, In $n \cdot 10^{-2}$), пирит (примеси Sb, As, Cu), арсенопирит, золото, пираргирит, халькопирит, аурипигмент и др. Рассмотрен химизм гидротермальных р-ров. Г. Воробьев

4181. **Замечания по поводу некоторых взглядов на генезис силезско-краковских залежей цинка и свинца. Грущик** (Uwagi w sprawie niektórych poglądów na powstanie śląsko-krakowskich złóz cynku i ołowiu. Gruszczyk Hubert), Przegl. geol., 1957, 5, № 7, 319—321 (польск.)

4182. **Генезис силезских свинцово-цинковых залежей. Экерт** (Geneza śląskich złóz cynkowo-ołowiowych. Ekiert Franciszek), Przegl. geol., 1957, 5, № 7, 322—325 (польск.)

4183. **Генезис силезско-краковских цинково-свинцовых залежей в интерпретации К. Кейля. Галкевич** (Geneza śląsko-krakowskich złoż cynkowo-ołowiowych w ujęciu K. Keila. Gałkiewicz Tadeusz), Przegl. geol., 1957, 5, № 7, 314—319 (польск.)

4184. **Замечания по вопросу о генезисе верхнесилезских свинцово-цинковых залежей. Краевский** (Uwagi na temat genezy górno-śląskich złoż cynkowo-ołowiowych. Krajewski Roman), Przegl. geol., 1957, 5, № 7, 311—314 (польск.)

4185. **«Бурундучные» руды Кадаинского месторождения и их генезис. Полякова О. П.**, Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 8, 78—90

Охарактеризованы симметрично-полосчатые карбонатно-сульфидные руды Кадаинского месторождения, их текстурно-структурные особенности, минер. состав и условия залегания в рудных телах месторождения. Принимается, что симметрично-полосчатое сложение руд в данном случае обусловлено развитием их в обстановке метасоматич. замещения рудообразующими р-рами рассланцованных и трещиноватых известняков одновременно по сериям параллельных трещин, а также образованием в результате наложения сульфидной минерализации на вторичные гидротермальные доломиты симметрично-полосчатой текстуры. Резюме автора

4186. **Дискуссия по статье: Бадалов С. Т. «Некоторые результаты изучения гидротермального гельвина». Беус А. А.**, УзССР Фанлар Акад. ахроботи. Геол. фанлар. сер., Изв. АН УзССР. Сер. геол., 1957, 2, 85. К РЖХим, 1957, 44345. Г. Воробьев

4187. **Данные о гидротермальном генезисе бентонита на основе исследований в районе Комлошка [Венгрия]. Секи-Фукс** (Angaben zur hydrothermalen Genese des Bentonits auf Grund von Untersuchungen in Komlóska. Széky-Fux V.), Acta geol. Acad. sci. hung., 1957, 4, № 3-4, 361—382 (нем.; рез. русск.)

Описан случай образования Са-бентонита из риолитового туфа и андезита под воздействием гидротермальных р-ров (в связи с третичным вулканизмом). Установлено, что процесс монтмориллонитизации может начинаться на основе любых изверженных пород, если присутствует хотя бы незначительное кол-во вулканич. стекла. Другие условия образования комлошского бентонита: щел. характер р-ров (каолинит отсутствует), высокая конц-ия ионов Mg^{2+} и Fe^{2+} (из андезита), окислительная среда (наличие лимонита и гематита). О гидротермальном генезисе говорит также присутствие сфалерита, галенита и пирита в остатке от отмучивания. Приведено 7 хим. и 10 спектральных анализов андезита и различных сортов бентонита. Получены термич. кривые. Г. Воробьев

4188. **Сурьмянистый теллуровисмутит Зодского золоторудного месторождения (Басаргечарский район Армянской ССР). Магакьян И. Г.**, Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 3, 343—346

См. РЖХим, 1957, 40931.

4189. **Смизит, новый сульфид железа, и сопутствующий ему пирротин из Индианы. Эрд, Эванс, Рихтер** (Smythite, a new iron sulfide, and associated pyrrhotite from Indiana. Erd Richard C., Evans Howard T., Jr, Richter Donald H.), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 5-6, 309—333 (англ.)

В районе Блумингтон в криноидных известняках наблюдаются жеоды кварца с включениями пирита, сфалерита и ангидрита. Трещины, секущие кварц, заполнены сидеритом, доломитом и кальцитом двух генераций с миллеритом, баритом, новым минералом смизитом и пирротином. Смизит Fe_3S_4 (С), названный в честь американского петрографа Ч. Г. Смиза (C. H. Smyth), и пирротин (П) встречаются в виде мелких таблитчатых кристалликов, заключенных в кальцит. Оба минерала обладают сильным ферромагнетизмом, по внешнему виду и свойствам очень сходны и надежно диагностируются лишь на основе рентгенограмм. Для тригон. С определены: Ф. гр. $R3m = D_{3d}^5$, a_{rh} 11,66 А, α 17° 7′; a_h 3,47, c_h 34,5 А, $Z = 3$ (у гексагон. псевдоячейки П a_h 3,44, c_h 5,70 или $6c_h = 34{,}2$ А). Интенсивные линии порошкограммы: 1,732 (10), 1,897 (8), 1,979 (7), 11,5, 3,00, 2,56 и 2,26 (6): Спайность по (0001) совершенная, излом раковистый или ровный; в отличие от П тонкие таблички С гибки и эластичны. На (0001) блеск сильный, цвет менее бронзовый, чем у П. Кристаллы несовершенные, по-видимому, образованы (0001) и ромбоэдром; отмечаются двойники по (0001), иногда полисинтетические. Черта темно-серая. Уд. в. 4,06 (вычисленный 4,09). Качеств. микрохим. анализ открыл большие кол-ва Fe и S, немного Ni, следы Cu и Zn. Минерал медленно растворяется в разб. HCl, HNO_3 и KOH, быстрее в холодной разб. H_2SO_4; разлагается легко H_2O_2. Предположительно, что в системе Fe — S C образует устойчивую низкотемпературную фазу, которая диссоциирует на П и пирит между 200 и 290°. Однако попытки синтеза С не увенчались успехом. На основе изучения однофазовых жидких включений в кальците, содержащем С и П, установлено, что оба минерала кристаллизовались при т-рах от 25 до 40° и при низком давлении (не превышающем 30 *б*). Э. Куплетская

4190. **О франкеите из оловянно-полиметаллических руд Смирновского месторождения (Восточное Забайкалье). Полякова О. П.**, Тр. Минералог. музея. АН СССР, 1957, вып. 8, 103—107

В названном месторождении франкеит ассоциирует с буланжеритом, джемсонитом, геокронитом, тиллитом, цилиндритом, а также с галенитом, сфалеритом, пиритом, пирротином и жильными минералами — кварцем и карбонатами. Со всеми ними он находится в тесном срастании, являясь одним из поздних минералов. Результаты хим. анализа (в %): Pb 49,25, Fe 3,42, Sn 15,88, Sb 10,62, S 20,90, сумма 100,21. Спектральный анализ дополнительно открыл In, Cu и Ag, а также Ca, Mg и Si (последние три — за счет механич. примесей кварца и карбонатов). В зоне окисления по франкеиту развиваются буланжерит, галенит и касситерит, образующие четкие псевдоморфозы. Приведены описание физ. свойств и рентгенограмма франкеита. Г. Воробьев

4191. **Геокронит из Смирновского месторождения (Восточное Забайкалье). Полякова О. П.**, Тр. Минералог. музея. АН СССР, 1957, вып. 8, 99—102

В Смирновском месторождении (см. пред. реф.) геокронит встречен в двух генерациях. Вторая генерация, более распространенная, тесно ассоциирует с буланжеритом, джемсонитом, франкеитом, цилиндритом, тиллитом, галенитом, пиритом, касситеритом, а также с кварцем и карбонатами. Под микроскопом

геокронит содержит тонкую равномерную вкрапленность сфалерита, касситерита и пирита, что указывает на возможность его образования из сложных по составу гелей. Результаты хим. анализа (в %): Pb 68,95, Cu 0,03, Zn 0,41, Fe 0,15, Sb 11,08, As 1,93, S 17,34, сумма 99,89. Спектральный анализ открыл слабые линии Ag. Определены простейшие физ. свойства и получена рентгенограмма. Г. Воробьев

4192. **О гипогенном борните в одном из месторождений восточной Тувы. Рафиенко Н. И.,** Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 3, 405—408

Описан гипогенный борнит из золото-медно-молибденового месторождения в восточной части Тувы. Руды представлены прожилкововкрапленным и жильным типами. Минералогич. состав: кварц, кальцит, серицит, гематит, пирит, молибденит, самородное золото, халькопирит, борнит и галенит. Из гипергенных минералов установлены халькозин, ковеллин, малахит, хризоколла, азурит, куприт, церуссит, ферримолибдит, повеллит, гидроокислы Fe и Mn. Более тесно борнит ассоциирует с халькопиритом, образуя с ним взаимные прорастания. Порядок выделения минералов: молибденит, халькопирит + золото, борнит. Хим. состав борнита (в %): Fe 11,2, Cu 63,42, S 24,8. Спектральный анализ дополнительно открыл в следах и малых кол-вах Ag, Al, Bi, In, Mg, Pb, Mn и Be. В зоне окисления борнит быстро замещается халькозином и ковеллином. Г. Воробьев

4193. **К результатам определения pH растворов жидких включений. Калюжный Вл. А.** Геохимия, 1957, № 1, 77—79 (рез. англ.)

Микроколориметрическим методом обнаружена кислая р-ция р-ров включений в минералах из пегматитовых месторождений. В кристаллах мориона (Волынь) pH р-ра 6,2 ± 0,1 и повышается с улетучиванием газовых компонентов до 6,5 ± 0,1. Многофазовые р-ры включений в топазе из того же месторождения имеют pH 4,3 ± 0,2, двухфазовые с 60% газовой фазы 5,2± ±0,2 (а при улетучивании газовых компонентов 5,5 ± 0,2). Р-ры включений во флюорите из Центрального Казахстана имеют pH 5,4 ± 0,2. Первичные включения в кварце гидротермальных жил Нагольного кряжа показали при вскрытии pH 7 и при улетучивании 8,0 ± 0,2. Полученные значения, с учетом условий т-ры и давления, могут служить основой для определения pH минералообразующих р-ров. Л. Листова

4194. **О терминологии, применяемой для обозначения стадий и этапов литогенеза. Вассоевич Н. Б.** В сб.: Геол. и геохимия, 1(7), Л., Гостоптехиздат, 1957, 156—176

Рассмотрены следующие термины: диагенез, эпигенез, катагенез, метаморфизм, гипергенез, сингенез, апогенез, телеогенез, прогенез, седиментогенез, метагенез, гальмиролиз. Автор различает следующие основные стадии изменения осадков: I. Сингенез (образование осадка) ранний (начало формирования осадка с момента прекращения механич. движения его частиц, вызывавшегося средой седиментации), поздний (завершение начального этапа изменения осадка в геохим. условиях, близких к условиям среды седиментации). II. Диагенез (преобразование осадка и образование породы): ранний (взаимодействие между средой седиментации и средой в самом осадке); поздний (завершение физ.-хим. перераспределения в геохим. условиях, возникших в осадке в результате его изоляции от среды, из которой он выпал). III. Катагенез (диагенез породы): преобразование породы под влиянием возрастающей т-ры, давления, изменения хим. состава флюидов в результате взаимодействия смежных пластов. Г. Воробьев

4195. **Опыт сопоставления одновозрастных отложений по данным геохимического исследования. Юрганов Н. Н.,** Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1957, вып. 105, 251—260

На основе петрографо-геохим. исследований проведено сопоставление одновозрастных миоценовых свит (алевролиты, глины и пески) из 5 р-нов Северного Сахалина. В 56 образцах определялись отношение $Fe^{2+} : Fe^{3+}$, pH, Eh (расчетный), $CaCO_3$, $FeCO_3$, железистые силикаты, гидроокислы Fe, $C_{(орг)}$, битумы, гуминовые к-ты. Установлена хорошая корреляция для отдельных свит. Как правило, все песчанистые отложения обладают более окисленным современным обликом, повышенной кислотностью водн. суспензий, более высоким окислительно-восстановительным потенциалом; по сравнению с алевролитами и глинами в них меньше кислотнорастворимого железа. Г. Воробьев

4196. **Осадочные и осадочно-эффузивные формации подвижных зон и их рудоносность. Домарев В. С.,** Материалы Всес. н.-и. геол. ин-та, 1957, вып. 22, 21—31

4197. **Замечания к обобщению спектральных анализов на одной из площадей Средней Азии. Тепикин Е. К., Глух Е. К.,** УзССР Фанлар Акад. ахбороти. Геол. фанлар сер., Изв. АНУзССР. Сер. геол., 1957, 2, 65—67 (рез. узб.)

По данным спектральных анализов установлено, что породы нижнего мела (независимо от литологич. состава) отличаются от пород сеномана и неогена наличием Cr, Co и частым проявлением Be и Ni. В постоянных кол-вах присутствуют Mn, Ti, Cu, Pb и Ba. Слабо проявляются Mo и W, отсутствует Sn. Предлагается программа дальнейших работ по выявлению источника выноса Pb в мезозойские породы. Г. Воробьев

4198. **Минералогическая характеристика карбонатных марганцевых руд Никопольского бассейна. Грязнов В. И.,** Научн. зап. Днепропетр. ун-т, 1956, 53, 37—61

Описаны геология, петрография и минералогия никопольских руд с приведением хим., термич. и рентгеновских анализов. Mn представлен кольцевым родохрозитом и манганокальцитом. С ними ассоциируют кальцит, нонтронит, лимонит, пирит, марказит, мельниковит, глауконит, барит и другие минералы. Пределы хим. состава руд (по 20 анализам, в %): SiO_2 4,47—39,16, Al_2O_3 0,24—4,68, Cr_2O_3 до следов, Fe_2O_3 1,01—11,80, FeO следы — 23,69, MnO 13,99—40,28, MnO_2 до 6,98, CaO 3,36—32,92, MgO 0,68—6,03, BaO до 0,27, NiO до следов, $K_2O + Na_2O$ 0,40—1,62, P_2O_5 0,09—1,08, SO_3 0,04—1,30, H_2O 0,16—1,64, CO_2 18,06—37,07, п.п.п. 30,01—39,07. Приведено 5 хим. анализов включений: волокнистого нонтронита и конкреций — карбонатной, бейделлито-глауконитовой и гидрогётито-нонтронитовой. Рассмотрены 3 этапа образования руд: седиментогенез, диагенез и эпигенез. Г. Воробьев

4199. **Третичные оолитовые железистые породы Приднепровья. Грязнов В. И., Хорошева Д. П.,** Научн. зап. Днепропетр. ун-т, 1957, 58, 63—69

Приведена геология и петрография кварцевых песчаников: 1) с гидрогётито-хлоритовыми оолитами и хлоритовым цементом, 2) с редкими гидрогётитовыми оолитами и гидрогётитовым цементом, 3) с редкими гидрогётито-хлоритовыми оолитами и гидрогётито-хлоритовым цементом и 4) с хлоритовым и сидеритовым цементом. Выполнены термич., рентгеновские и хим. анализы. Осаждение колл. соединений Fe происходило в условиях кратковременной трансгрессии среднемиоценового моря. Сначала образовывались гидрогётитовые ядра оолитов, потом цементировались кварцевые зерна и оолиты хлоритом и сидеритом (диагенез). В стадию эпигенеза окислялось 2-валент-

ное железо с полным или частичным замещением сидерита и хлорита гидрогётитом. Г. Воробьев

4200. Материалы к геологии и петрографии Яхтенского месторождения бурых железняков и сидеритов на Южном Урале. Штейнберг Д. С., Подногин А. К., Тр. Свердл. горн. ин-та, 1956, вып. 26, 45—86

Приведено 29 хим. анализов сидеритов, доломитов и вмещающих карбонатно-серицитовых сланцев. Построена вариационная диаграмма состава. Г. Воробьев

4201. К генезису железистых доломитов во Флишевых Карпатах. Нарембский (On the genesis of the ferrous dolomites from the Carpathian Flysch. **Narębski W.**), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, **5**, № 4, 445—449, XXXVI (англ.; рез. русск.)

Химические, термич. и микроскопич. анализы показали, что карбонатные прослои и конкреции в карпатском флише состоят не из сидерита, как полагали ранее, а из доломита с 10—25% $Ca(Fe, Mn)(CO_3)_2$. Спец. хим.-битуминологич. исследование сопутствующего им сланца позволило выделить их в самостоятельную доломито-анкеритовую фацию, возникшую путем осаждения из иловых р-ров. Высокий щел. резерв и pH последних, вызванные бактериальным восстановлением сульфатов, пониженное из-за этого содержание активного Fe, а также очень высокое парц. давление CO_2, в связи с разложением органич. в-в, исключили возможность образования сидерита. Г. Воробьев

4202. Пластово-монолитные фосфоритовые руды на периферии юго-восточного Донбасса (Несветаевское месторождение). Шамрай И. А., Орехов С. Я., Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 1, 176—179

Описан новый для восточного Донбасса — монолитно-пластовый тип фосфоритных руд. Пласты фосфоритов встречены в верхнеолигоценовых отложениях Радионо-Несветаевского р-на Ростовской обл. Порода в основной своей массе состоит из фосфатного в-ва с примесью глины, лауконита, кварца, сидерита и кальцита. Пределы хим. состава 5 образцов (в %): SiO_2 16,92—23,42, Al_2O_3 7,46—15,28, FeO 1,58—3,66, Fe_2O_3 1,12—2,08, P_2O_5 19,78—22,80, CaO 25,06—33,46, MgO 1,20—2,21, CO_2 7,30—8,47, SO_2 0,30—1,49, F 1,55 (1 определение), п.п.п. 0,02—1,84, H_2O 3,72—7,26, нерастворимый остаток 20,06—25,80. Спектральный анализ обнаружил: Ti 1—0,1, Sr 0,1, V 0,01, Cu 0,01—0,001. Руды образовались в связи с гидрохим. процессами в мелководной обстановке олигоценового бассейна. Г. Воробьев

4203. К вопросу о бокситах Кундаджуазского месторождения в Южном Узбекистане. Коннов Л. П., Докл. АН УзССР, 1957, № 4, 25—29 (рез. узб.)

Месторождение представлено рядом линзообразных тел в 2 фациях: 1) бокситом-латеритом, аллитом и сиаллитом — на сланцевой толще; 2) сиаллитом, ферриаллитом и железистым бокситом — на эффузивных породах спилито-диабазовой серии. Минералогич. состав: диаспор и бёмит с примесями каолинита, карбоната, кварца, хлорита, гидроокислов Fe, пирита, галенита и др. Приведено 6 хим. анализов названных типов. Спектральным анализом установлено присутствие от следов до 0,1% Ni, Zr, Cr, V, Cu, Mo, Sn. В кровле пород залегает пласт каменного угля (приведен хим. состав золы), что подтверждает мнение А. С. Уклонского о постоянной ассоциации бокситов с углями. Т. Ионас

4204. Бонатит — новый минерал из месторождения Капо-Каламита на Эльбе. Гаравелли (Bonattite: un nuovo minerale di alterazione del giacimento elbano di capo Calamita. **Garavelli Carlo L.**), Atti. Accad. naz. Lincei. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1957, **22**, № 3, 318—327 (итал.)

Минерал состава $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ найден вблизи кислого минер. источника, содержащего свободную H_2SO_4. Внешние признаки: компактные агрегаты непрозрачных кристаллов, без блеска, окраска светло-лазурная. Показатель преломления 1,576—1,601, для более мелких зерен <1,578, уд. в. 2,62 ± 0,06 (при 25°). Среднее из 2 хим. анализов материала с примесью 14,85% халькантита (%): CuO 35,23, FeO 0,82, MnO следы, MgO 0,25, SO_3 36,49, H_2O 27,33, сумма 100,12. Рентгенограммы минерала и искусств. соединения дают хорошее совпадение, так же как и параметры их решеток. Предполагается, что под воздействием свободной H_2SO_4 сначала образовался халькантит, который в условиях медленного испарения рассола, приводящего к повышенной конц-ии H_2SO_4, стал превращаться в $CuSO_4 \cdot 3H_2O$. Автор искусственно воспроизвел этот процесс на основе слабокислых р-ров и получил моногидрат. Новый минерал назван «бонатитом» в честь проф. С. Бонатти — представителя Пизанской минералогической школы. Н. Халатова

4205. Соотношение доломита и магнезиального кальцита при высоких температуре и давлении CO_2. Граф, Гольдсмит (Dolomite-magnesian calcite relations at elevated temperatures and CO_2 pressures. **Graf Donald L., Goldsmith Julian R.**), Geochim. et cosmochim. acta, 1955, 7, № 3/4, 109—128 (англ.)

Приводится методика эксперим. работ и анализ условий равновесия при тепловом разложении доломита и магнезиального кальцита по ур-ниям: $CaMg(CO_3)_2 \rightleftarrows CaMg_{(1-x)}(CO_3)_{(2-x)} + xMgO + xCO_2$; $CaMg_x(CO_3)_{(1+x)} \rightleftarrows Ca_yMg_y(CO_3)_{2y} + Ca_{(1-y)}Mg_{(x-y)}(CH_3)_{(1+x-2y)}$, **где < 1, $y < x$. Авторы** пришли к выводу, что исследуемые условия могут быть отнесены к существованию карбонатов в метаморфич. окружении. При термометаморфизме CaMg-карбонатных пород необходимо достаточное давление CO_2 для образования и сохранения устойчивого поля доломита и ассоциации доломита с магнезиальным кальцитом. Доломит существует при определенном давлении и т-ре до ~ 375°, при которой он начинает разлагаться. Кол-во замещ. Mg зависит от давления CO_2, и при условиях метаморфизма, допускающих удаление CO_2, конечный кальцит будет фактически не связан с Mg. В условиях осадочного окружения карбонатных пород замещение кальцита магнием очень незначительно. Т. Ионас

4206. О содержании кобальта в кальците. Яхонтова Л. К., Сергеева Н. Е., Тр. Минералог. музея АН СССР, 1957, вып. 8, 167—169

В зоне окисления безымянного мест-ния с теннантитово-халькопиритовым оруденением обнаружен кобальтистый кальцит розового цвета в виде прожилков до 0,4 *см*. Хим. состав (в%): CaO 54,64, MgO 0,70, CoO 0,37, NiO следы, SO_3 0,47, CO_2 44,61, $H_2O^{-110°}$ 0,00; сумма 100,79. Спектральный анализ дополнительно открыл Cu $n \cdot 10^{-2}$, Mn $n \cdot 10^{-3}$ и следы Zn, Sr, Al и Si. Получена термич. кривая, определены простейшие физ. свойства и оптич. константы. Предполагается, что Co присутствует в кальците в виде сульфата. Г. Воробьев

4207. Редкая находка нитрокальцита Еникеев М. Р., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 3, 403—404

На стенках древних выработок, проходящих в известняках нижнего карбона в Алтын-Топкане (Кураминские горы), обнаружен нитрокальцит. В жаркое время года он образует сплошные корки, выцветы и налеты, а в период выпадения осадков исчезает. Хим. состав (в %): CaO 22,80, MgO 0,72, N_2O_5 46,00, H_2O 30,50, сумма 100,02. Ф-ла $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Магний присутствует в виде изоморфной примеси. Определены простейшие физ. свойства и получена термич. кривая

Предполагается, что образование нитрокальцита связано с биохим. процессами разложения и нитрификации отбросов животных и птиц, селившихся в течение веков в этих выработках. Кальций и частично магний поступали в р-р при выщелачивании известняка.
Г. Воробьев

4208. Кальциевый родохрозит Керченского месторождения. Станкевич Л. О., Докл. АН СССР, 1955, **105,** № 6, 1328—1331

В составе керченских железных руд обнаружен Са-родохрозит, идентифицированный хим., термич., рентгеновским и кристаллооптич. методами. Минерал выстилает внутреннюю часть раковин ископаемых моллюсков и образует линзовидные стяжения, в которых цементирует гидрогетит-феррисиликатные конкреции. Результаты хим. анализа 2 образцов (в%): SiO_2 4,10; 2,98; TiO_2 следы; 0,14; Al_2O_3 0,50; 2,30; Fe_2O_3 6,39; 4,58; FeO 0,14; 0,29; MgO 0,80; 0,47; MnO 44,77; 44,44; CaO 8,86; 8,11; BaO —; 0,10; $Na_2O + K_2O$ 0,06; 0,43; P_2O_5 0,60; 0,68; SiO_3 —; 1,41; H_2O+ 0, 01; 0,72; CO_2 33,0; 32,34; сумма 99,23; 98,99. Са-родохрозит образовался в стадию диагенеза, позднее феррисиликатов, Са-олигонита и почти одновременно или несколько раньше фосфатов закисного железа и барита; образование двух последних минералов, по-видимому, происходило в стадии эпигенеза.
Г. Воробьев

4209. Криптомелан из Майсура (Индия). Сринивас (Cryptomelane from Mysore (India). Sreenivas B. L.), Mineral. Mag., 1957, **31,** № 237, 497—498 (англ.)

Краткое сообщение о результатах рентгеноструктурного определения мелкозернистого криптомелана, тесно ассоциирующего с псиломеланом.
Г. Воробьев

4210. Явления собирательной кристаллизации и природного высаливания в некоторых галогенных породах. Яржемский Я. Я., Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 2, 93—104

На основании многочисленных примеров первичного и вторичного возникновения мономинеральных или близких к ним образований во вмещающих породах делается вывод, что при гипергенных процессах главную роль играют концентрирование естественных р-ров и высаливание одних компонентов другими.
Т. Ионас

4211. Карстовый провал у с. Брехово Суксунского района, Молотовской области. Максимович Г. А., Шимановский Л. А., Уч. зап. Молотовск. ун-та, 1956, **10,** № 2, 79—82

Описывается провал, происшедший на дне карстовой воронки 15.VI.53 г. в 1 *км* от с. Брехово, в результате выщелачивания пород пермского возраста. Глубина провала ~40 *м*. В отличие от Акташского в Татарии (1939 г.—52 *м*) и Усть-Осинского в Иркутской области (1949 г.— 56 *м*) он имеет с глубины 28 *м* наклонные стенки, затрудняющие спуск к его дну.
К. Богородицкий

4212. Химический состав и условия формирования палеозойских карбонатных толщ Русской платформы (по данным литолого-геохимических карт). Ронов А. Б., Тр. Геол. ин-та. АН СССР, 1956, вып. 4, 256—343

По 23 100 хим. анализам построены литолого-геохим. карты с изолиниями процентного содержания Mg для всех ярусов палеозойской системы. Установлено, что изменению хим. состава карбонатных пород сопутствует всегда изменение кол-ва и видового состава фауны. Размещение известняков и доломитов на платформе строго закономерно, отображает зональность в конц-ии морских вод и обусловлена тектонич. режимом континента, примыкавшего к бассейну, так как тектонич. режим определял рельеф берега и водосборных бассейнов, а совместно с климатом — кол-во пресных вод, поступавших с суши. Проведена оценка распространенности средне- и верхнепалеозойских известняков и доломитов. Выделено по парагенезису и времени появления два типа доломитовых формаций.
Т. Ионас

4213. Кристаллические известняки района Портель. Мартинс-да-Силва (Calcários cristalinos da região de Portel. Martins da Silva João), Estud., notas e trab. serv. fomentomineiro, 1956, **11,** № 3-4, 185—203 (порт.; рез. франц.)

В комплексе филлитовых пород района Портель прослеживаются известняки с метаморфич. сланцами, амфиболитами и лептитами. По данным хим. анализов, в составе известняков выделяются чистые мраморы, а также доломитовые, магнезиальные, кремнистые и кремнисто-магнезиальные разности. Запасы известняков оцениваются примерно в $129 \cdot 10^6$ *т*.
Л. Афанасьева

4214. Роль карбонатных пород, содержащих углистое вещество и битумы, в образовании Рулихинского месторождения на Рудном Алтае. Румянцева Т. А., Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1957, вып. 2, 60—66

Установлено, что богатые вкрапленные и сплошные сульфидные полиметаллич. руды месторождения образовались при метасоматич. замещении битуминозных известняков и углисто-карбонатных сланцев (обладающих большим кол-вом восстановителя и наибольшей конц-ией H_2S) гидротермальными р-рами. Это привело к интенсивному выпадению сульфидов тяжелых металлов. Ограниченный характер процесса окисления определил существенное преобладание сульфида Zn в рудах.
Т. Ионас

4215. К изучению оолитовых известняков понтического яруса Присивашья. Литвиненко А. У., Невойса Г. Г., Научн. зап. Днепропетр. ун-т, 1957, 58, 87—96

Приведены результаты микроскопич., хим. и термич. исследования оолитовых известняков из Арабатской стрелки, Никополя и некоторых других р-нов южной Украины.
Г. Воробьев

4216. Материалы к изучению пиритизированных сланцев в Весьцишовицах и генезис пирита. Нелюбович, Яскульский (Materiały do poznania złoża łupków pirytowych w Wieściszowicach do jego genezy. Nielubowicz Ryszard, Jaskolski Stanisław), Przegl. geol., 1957, **5,** № 7, 303—310 (польск.)

4217. Схема классификации песчано-алевритовых пород. Иванова З. А., Ломоть К. И. В сб.: Геол. и геохимия, I(7), Л., Гостоптехиздат, 1957, 176—181

В составе обломочных пород (⩾50% материала крупнее 0,01 *мм*) рассмотрены песчаные (1 — 0,1 *мм*), алевритовые (0,1—0,01 *мм*) и переходные породы с более дробными подразделениями по крупности, неравнозернистости, составу, текстуре и пр. Приведен рекомендуемый порядок описания этих пород. Г. В.

4218. К вопросу о корреляции красноцветных отложений Западной Туркмении методом спектрального анализа. Катченков С. М., Виноградова А. П., Тр. Всес. нефт. н.-и., геологоразвед. ин-та, 1957, вып. 105, 174—180

Изучены образцы керна и сделаны водн. вытяжки из них по разрезу красноцветной толщи Чемкена (16—3000 *м*). В 37 образцах керна определялось относительное почернение спектральных линий Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Mn, Ti, V, Ni, Cr, Cu, Si и Al. В 20 водн. вытяжках количественно определялись Mg, Ca, Sr, Fe, Mn, Cu и по относительному почернению Si, Na, Ti, Cr, V, Ni, Al, B. В 5 образцах пород дополнительно определен C (орг.) и в 3 образцах — битум. Показано,

что наиболее целесообразно при корреляции пользоваться водн. вытяжками. По содержанию Mg, Ca, Sr, Cu и присутствию V толща разделяется на 2 части — верхнюю и нижнюю, с более дробным делением на горизонты. Г. Воробьев

4219. Эволюция химического состава глин Русской платформы. Виноградов А. П., Ронов А. Б. Геохимия, 1956, № 2, 3—18 (рез. англ.)

Ранее описанным методом (Ронов А. Б., Ратынский В. М., Докл. АН СССР, 1952, 86, № 4) определен средний хим. состав глин почти всех геологич. систем Русской платформы (252 пробы, в %): SiO_2 50,65, TiO_2 0,78, Al_2O_3 15,10, Fe_2O_3 + FeO 6,47, MgO 3,31, CaO 7,19, Na_2O 0,81, K_2O 3,49, CO_2 6,10, SO_3 0,63, п.п.п. 5,58. Средняя распространенность важнейших хим. элементов (в %): Si 23,64, Al 7,99, Fe 4,52, Ti 0,47, Ca 5,14, Mg 2,05, K 2,90, Na 0,60, S (сульф.) 0,25, отношения K : Na 4,83, Ca : Mg 2,51, $SiO_2 : Al_2O_3$ 3,35. От рифейского до третичного возраста наблюдается общее уменьшение K : Na от 5,87 до 2,21, в связи с сокращением выноса продуктов выветривания К-полевых шпатов и слюд, рост Ca : Mg от 0,28 до 3,83 с максимумами в периоды формирования терригенных осадков, рост $SiO_2 : Al_2O_3$ от 3,17 до 4,93 с периодич. минимумами в эпохи накоплений континентальных, прибрежных и угленосных фаций. Содержание Al и Ti максимально в эпоху трансгрессий. Максимум Th : U приходится на континентальные периоды развития (рифей, кембрий, юра). Хим. состав глин испытывал в течение послепротерозойской геологич. истории необратимые качеств. изменения и определялся ходом общей эволюции условий в биосфере. Выявлено исключительное влияние вещественного состава древней суши и процессов, происходящих на ней, на хим. состав образующихся осадков. См. также РЖХим, 1957, 65946. Т. Ионас

4220. Зональное сложение остаточных глин. Сакамото (Zonal arrangement of residual clays. Sakamoto Takao), J. Fac. Sci., Univ. Tokyo, 1954, Sec. 2, 9, № 2, 301—324 (англ.)

На основании литературных данных рассмотрены вопросы, связанные с образованием глинистых минералов при выветривании горной породы. Показано, что под влиянием различных факторов (ионный обмен, климатич. условия и др.) происходит образование двух групп минералов: 1) монтмориллонит, бейделлит, иллит и 2) галлуазит, гиббсит. В образовании 1-ой группы решающую роль играет состав материнских пород, а в образовании 2-й поверхностные гидрологич. условия. А. Фуфаев

4221. Химический состав цветных глин Закарпатской области. Орловский С. Т., Научн. зап. Ужгородск. ун-т, 1957, 18, 67—69

Произведено 14 хим. анализов цветных глин из четырех месторождений: Новоселица, Малая Копаня, Онок и Лавки (Виноградовский и Мукачевский р-ны). Пределы хим. состава (в %): SiO_2 15,88 — 65,86; Fe_2O_3 0,38—40,82; Al_2O_3 13,46—29,86; TiO_2 0,39—0,74 (2 определения); CaO 0,25—2,58; MgO 0,13—1,14; K_2O 0,49 — 1,72; п.п.п. 4,81—14,48. Глины могут быть использованы в качестве минер. красок, для очистки нефтепродуктов и для производства керамики. Г. Воробьев

4222. Физико-химические свойства глин Шенгавитского месторождения. Шехоян Т. А., Изв. АН АрмССР. Сер. техн. н., 1957, 10, № 3, 51—58 (рез. арм.)

Изучено 3 образца глины из аллювиальных отложений р-на г. Еревана. Применялись методы: механич., хим., термич. и рентгенографич. Пределы хим. состава (в %): SiO_2 51,00—53—84, Al_2O_3 16,01—17,46, Fe_2O_3 6,85—7,20, CaO 6,28—7,48, MgO 2,96—3,57, Na_2O 2,51—2,89, K_2O 2,84—3,27, SO_3 0,11—0,18, п.п.п. 8,10—9,86, влага 4,55—7,03, CO_2 3,26—4,46. Минералогич. состав: монтмориллонит и гидрослюды с примесью каолинита. Глины легкоплавкие, кирпичные, с высоким содержанием колл. фракции, обладают большой чувствительностью к сушке и требуют внедрения отощающих добавок. Г. Воробьев

4223. Способность к замещению аммония, фиксированного в глинистых минералах, под действием аммония или калия в экстрагирующем растворе. Хануэй, Скотт, Станфорд (Replaceability of ammonium fixed in clay minerals as influenced by ammonium or potassium in the extracting solution. Hanway J. J., Scott A. D., Stanford G.), Soil Sci. Soc. America Proc., 1957, 21, № 1, 29—34 (англ.)

Исследованы условия замещения NH_4 в вермикулите и бентоните в присутствии р-ров NaOH, NaOH + + KCl, KOH. На способность к обмену влияют величины отношений K : Na и NH_4 : Na в р-ре. Р. Хмельницкий

4224. О работе комиссии химии почв VI Международного конгресса почвоведов. Чернов В. А., Пономарева В. В., Почвоведение, 1957, № 2, 109—116

Обзор докладов по разделам: 1) кислотность и поглотительная способность почв; 2) методы анализа; 3) микроэлементы; 4) органич. в-во и азот почвы; 5) фосфор. Л. Листова

4225. Гидрофильность почв. Чапек (The hydrophility of the soil. Tschapek M.), Agrochimica, 1957, 1, № 3, 236—247 (англ.; рез. франц., нем., исп., итал.)

4226. Некоторые данные о химическом составе марганцево-железистых конкреций дерново-подзолистых и осолоделых почв. Попазов Д. И., Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1957, вып. 29, 208—213

4227. Характеристика некоторых почв района тилей Айовы (северо-восточная Айова). Уайт, Рикен (Characteristics of some soils of the Iowan till area of northeast Iowa. White E. M., Riecken F. F.), Proc. Iowa Acad. Sci., 1956, 63, 460—469 (англ.)

Изучено 5 профилей илисто-глинистых и глинистых почв Айовы по 9—12 горизонтам на глубине 0—178 см. По данным физ.-хим. исследований почвы образовались из двух различных материнских пород. По содержанию N и C можно сделать заключение, что 2 профиля формировались преимущественно в степных условиях, один — в лесных и 2 других — в смешанных. А. Фуфаев

4228. Водно-физические свойства торфов низинных болот южной Мещеры. Шишков К. Н., Емельянов В. А., Тр. Совещания по инж.-геол. свойствам горн. пород и методам их изучения. М., 1957, 228—232

4229. Фосфаты из современных торфянистых отложений Центрально-Русской лесостепи. Добровольский В. В., Тр. Минералог. музея. АН СССР, 1957, вып. 8, 134—140

С помощью хим. спектрального, термич. и кристаллооптич. методов, идентифицированы фосфаты β-керченит и босфорит — из торфяников Рокшинского р-на Тамбовской области. Хим. состав первого и второго соответственно (в %): Fe_2O_3 21,14; 37,18; FeO 16,87; 0,62; CaO 1,57; 0,60; MgO 0,62; 0,14; SO_3 0,07; 0,06; P_2O_5 21,73; 20,75; $H_2O^{-90°}$ 10,42; 12,67; $H_2O^{+90°}$ 20,79; 22,24; сухой нераств. остаток (за вычетом прокаленного) 6,97; 5,85; нераств. остаток прокаленный 0,37; 0,57; сумма 100,55; 100,68. CO_2 и AS_2O_5 не обнаружены. Спектральный анализ дополнительно открыл: в обоих минералах слабые линии Mn, Si и Al, в β-керчените — кроме того Ni, и в босфорите — Sr. Для сравнения получена спектрограмма торфа. Установлено, что

в условиях торфообразования сначала образуется вивианит, который на дневной поверхности почти мгновенно превращается в ярко-синий β-керченит; последний при длительном соприкосновении с воздухом желтеет и переходит в босфорит. Названные фосфаты наблюдаются в торфяниках других р-нов Тамбовской области, а также в Брянской, Орловской, Липецкой и Воронежской областях. Г. Воробьев

4230. **Проблема генезиса таежных почв юга Средней Сибири.** **Макеев О. В.,** Изв. АН СССР. Сер. биол., 1957, № 4, 416—430

4231. **Использование метода наведенной активности для выделения нефтеносных и водоносных пластов, определение положения водо-нефтяных контактов в разрезе скважин и для элементного анализа горных пород.** **Алексеев Ф. А., Шимелевич Ю. С.** В сб.: Применение радиоактивн. изотопов и излучений в нефт. пром-сти. М., Гостоптехиздат, 1957, 43—53

4232. **Состояние и перспективы использования радиометрических методов для поисков и разведки нефтяных месторождений.** **Алексеев Ф. А.** В сб.: Применение радиоактивн. изотопов и излучений в нефт. пром-сти. М., Гостоптехиздат, 1957, 8—18

4233. **Геология донных отложений и гидрохимический режим Кургузульской бухты и Сартасского залива Кара-Богаз-Гола.** **Дзенс-Литовский А. И., Еловская Л. В., Гаркавй М. Ю.,** Тр. Ин-та геол. АН ТуркмССР, 1956, 1, 187—227

Изложены результаты работ, начатых с 1948 г., по разведке донных отложений указанных объектов. Приведены схематич. карты донных отложений, описание разрезов поверхностного соляного пласта и его геохим. состав. Разбираются геологич. условия формирования донных отложений, процесс метаморфизации рапы залива, садки солей: галита, галита и астраханита, галита и эпсомита, а также процесс образования донной межкристальной рапы поверхностного соляного пласта. Л. Листова

4234. **Грязи горячих источников курорта Харканьфюрде.** **Чаяги** (Harkányfürdő hévforrásainak iszapja. **Csajághy Gábor**), Hidrol. közl., 1956, 36, № 4, 294—296 (венг.)

4235. **Малый Бельт. Минералогические исследования.** **Графф-Петерсен** (Lillebæltler. En lermineralogisk undersøgelse. **Graff-Petersen Poul**), Medd. Dansk geol. foren., 1955, 13, № 1, 1—14 (дат.; рез. англ.)

В морских осадках эоцена преобладает так называемая пластич. глина (фракция <2 μ составляет >80%). При исследовании на электронном микроскопе обнаружены частицы диам. ~200 А, глина богата Fe, преобладающим минералом предполагается иллит. Емкость катионов при pH 7, определена ~ 60—70 *мг-экв* на 100 *г* ранее описанным методом (Rosengvist I. T. Proceedings of the Second Radioisotope Conference. Oxfor, 1954. S. 412—416) О. Шишкина

4236. **Ионный обмен в отложениях водоемов.** **Оле** (Ionenaustausch der Gewassersedimente. **Ohle Waldemar**), Publs Union internat. sci. biol., 1955 B, № 19, 221—245 (нем.); Mem. Ist. Ital. Idrobiol. suppl. 1955, 8, 221—245 (нем.)

Производилось взбалтывание воды Плёнского водопровода разной степени разбавления с иловыми отложениями озера М. Уклейное с малым кол-вом электролитов и оз. Б. Пленского с большим содержанием $CaCO_3$. После отфильтровывания в первом случае наблюдается поглощение ионов из воды, особенно Ca^{2+} и HCO_3^-, с одновременным уменьшением электропроводности и pH воды, во втором случае их увеличение в воде. Эти чисто физ.-хим. процессы имеют большое значение в ионном режиме водоемов, в частности ими обусловливается автохтонное изменение ионного состава вод, напр. в гумусовых озерах, ведущее к обогащению воды щелочами и хлоридами. В. Коншин

4237. **Йодная карта УССР.** **Савченко П. С.,** Докл. АН СССР, 1956, 108, № 5, 889—891

По данным анализов 1500 проб воды и 500 проб почвы составлена йодная карта Украины. Семь изолиний соединяют районы с одинаковым содержанием J в грунтовых водах: 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 и 10,0 γ/*л*. Более других обогащены J юго-восточные р-ны, менее других — северо-западные, западные и частично северные. Полученные данные согласуются с данными по распространению эндемического зоба. Обеднение йодом связывается с высоким уровнем грунтовых вод, наличием мощной толщи мела и относительным поднятием отдельных территорий (Карпаты, Подольский кряж, Украинский кристаллич. массив, Донецкий кряж, Кременчугско-Сумский вал и Черниговский вал). В Предкарпатском прогибе, Восточно-Польской, Припятской, Днепровско-Донецкой, Придонецкой и Причерноморской впадинах, напротив, отмечается обогащение йодом. Г. Воробьев

4238. **Исследования по растворимости природных газов в природных водах.** **Лозовский М. Р.,** Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1957, вып. 105, 78—106

Изучалась растворимость CH_4, C_2H_6, CO_2, N_2 и смесь C_3H_8 и C_4H_{10} в р-рах различной конц-ии NaCl и $CaCl_2$ в лабор. условиях при давлении до 50 *ат* и т-рах 4 и 45°. В Волго-Уральской обл. на Северном Кавказе и в западных областях Украины в полевых условиях изучалась растворимость природных газов в природных пластовых водах. Описаны методы и аппаратура. Предлагается методика расчета растворимости природных газов в пластовых водах. Библ. 40 назв. М. Элинсон

4239. **Электропроводность смесей электролитов, входящих в состав природных вод.** **Воробьев Н. И.,** Гидрохим. материалы, 1957, 26, 249—261

Предложена ф-ла для вычисления относительной конц-ии каждой из предполагаемой в р-ре соли в их смеси по ионному составу этого р-ра (данным хим. анализа). КА% = К% · А%/100, где КА%, К%, А% — процент эквивалентов соли, катиона и аниона соответственно. Такое вычисление можно также производить графически. Эквивалентная электропроводность р-ра смеси солей $\lambda = \Sigma a_{in} \lambda$, где $a_{in} = KA\%$ каждого из предполагаемых в смеси электролитов. Уд. электропроводность ϰ природных вод, вычисленная согласно данным хим. анализа и указанной ф-ле для λ, отличается от измеренных значений ϰ не более чем на 1,6%, что дает возможность использовать данные электропроводности при анализе природных вод, содержащих смесь солей с общей конц-ией 0,05—0,001 н. А. Городецкая

4240. **Особенности гидрографии и гидрологического режима рек бассейна Вишеры.** **Вяткина А. М.,** Тр. Коми фил. АН СССР, 1957, № 5, 77—87

4241. **Влияние радиоактивной воды на состав газа и нефти в природных условиях.** **Евдокимов В. А.,** Геол. нефти, 1957, № 2, 51—54

Исследование проводилось в газоносном районе Русской платформы. Установлена зависимость между составом газа и нефти и их удаленностью от кристаллич. фундамента; под влиянием последнего происходит окисление нефти и метанизация попутного газа. Этот процесс объясняется действием радиоактивной воды, источником которой являются метаморфич. сланцы, слагающие фундамент. В северо-западной части района отмечен непосредственный контакт нефти и газа с такой водой. Под действием радиоактивных излучений происходит разложение не только углево-

дородов, но и воды на O_2, H_2 и H_2O_2. Поэтому в сфере радиоактивных излучений действуют два фактора: окислительный и восстановительный. Выделена культура нефтяной микрофлоры, которая хорошо переносит минерализацию и радиоактивность. Процесс окисления нефти заканчивается образованием полутвердого и твердого битума. Радиоактивная вода может служить причиной разрушения нефтяной залежи и превращения ее в газовую с сухим CH_4-газом. А. Ф.

4242. **К вопросу о роли подземных вод в формировании, сохранении и разрушении залежей газов преимущественно углеводородного, гелиево-азотного, азотного и углекислого состава. Смирнов А. А.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та гидрогеол. и инж. геол., 1956, сб. 14, 78—91

Даны общие представления о формировании газовых залежей с помощью подземных вод. Приведены данные по растворимости CH_4 и CO_2 при разных т-рах, давлении и минерализации, которые показывают возможность переноса газа водой и формирования новых залежей газа. Рассмотрены случаи разрушения газовых залежей подземными водами в сочетании с биохим. процессами. При взаимодействии с сульфатами, углеводородные залежи превращаются в азотные, гелиево-азотные, азотно-углекислые и углекислые. На основании всего этого автор приписывает экзогенное происхождение залежам углекислого газа в южном Дагестане и в США. Обращается внимание на необходимость изучения газоносности источников и пластовых вод в буровых скважинах для оценки перспективности газонефтеносности. М. Элинсон

4243. **Заиление гиполимниона. Диви** (The obliteration of the hypolimnion Deevey Edward S., Jr), Publs Union internat. sci. biol., 1955, B, № 19, 9—38 (англ.; рез. франц.); Mem. Ist. Ital. Idrobiol., 1955, suppl. 8, 9—38 (итал.)

Исследование ряда прудов и озер показало, что кол-во образующегося в отложениях органич. в-ва увеличивается сигмообразно до некоторого равновесного состояния. Процесс эвтрофирования может быть связан не только с действительным увеличением продуктивности озера, но может происходить вследствие изменения морфологии, а именно заиления гиполимниона, что влечет уменьшение его объема, дефицит в нем кислорода и возникновение в нем восстановительных условий, способствующих накоплению неокислившегося органич. в-ва. Восстановительные условия, содействующие растворению фосфатов, могут вести к увеличению продуктивности водоемов. В. К.

4244. **О химическом составе некоторых вод из заповедника Мор Хауз. Горем** (On the chemical composition of some waters from the Moor House Nature Reserve. Gorham Eville), J. Ecol., 1956, 44, № 2, 375—382 (англ.)

В болотных водах установлена низкая общая конц-ия ионов (до 0,17 *мг/экв/л* в дождливое время). Влияние морской воды, приносимой осадками, сказывается в повышенном содержании в болотной воде Cl^- (2,2—6,5 *мг/л*) и Na^+ в дождливый период. Для болотных вод pH 3,68—4,14, которое еще ниже в мхе, особенно с падением в нем влажности. Содержание SO_4^{2-} в воде в сухой период 8,0—19,9 *мг/л*, что составляет до 64% всех анионов. В небольших «окнах» болота в сухое время наблюдается более низкий pH и более высокое содержание SO_4^{2-} и катионов; отношения Na : Cl и Mg : Cl здесь также выше. Содержание NO_3^-, PO_4^{3-} и SiO_2 очень небольшое (последнего $<0,6$ *мг/л*). В. Коншин

4245. **Связь между химическим составом поверхностных вод штата Миннесота и их населением. Мойл** (Relationships between the chemistry of Minnesota surface waters and wildlife management. Moyle John B.), J. Wildlife Manag., 1956, 20, № 3, 303—320 (англ.)

Химические данные получены в результате 1546 анализов образцов воды, собранных в летние периоды 1940—1951 гг. Определялись карбонаты (общая щелочность), SO_4^{2-}, Cl^-, общий P, формы N, распределение которых в водах штата (по округам) дано на схематич. картах. Все исследованные в-ва показывают увеличение конц-ии с северо-востока на юго-запад штата, что объясняется изменением пород, осадков и почвенно-ботанич. условий. Установлена определенная связь между хим. составом воды и рыбной продуктивностью. В. Коншин

4246. **Молекулярный состав органических веществ в озерах и океанах, а также в сточных водах и почвах. Валлентайн** (The molecular nature of organic matter in lakes and oceans, with lesser reference to sewage and terrestrial soils. Vallentyne J. R.), J. Fish. Res. Board Canada, 1957, 14, № 1, 33—82 (англ.)

4247. **Гидрологические исследования в эстуарии реки Хугли. Бос** (Observations on the hydrology of the Hooghly estuary. Bose Benoy B.), Indian J. Fish., 1956, 3, № 1, 101—118 (англ.)

По солености выделяются 3 района: 1) район в глубине эстуария (до 333 *км*) с пресной водой в течение всего года; 2) район, примыкающий к морю, с солоноватой водой, где соленость колеблется между 1,6 и 30‰ в зависимости от сезона; 3) промежуточный район с соленостью промежуточного характера. Разницы по солености между поверхностными и придонными слоями почти не наблюдается. Т-ра воды в эстуарии 18—33°, без выраженной вертикальной стратификации; pH 7,9—8,4; кол-во O_2 больше в районах и в периоды с большей соленостью, ко дну его содержание обычно немного увеличивается; щелочность 2,0 *мэкв* на *л* в период муссонов, 4,5 и 7,0 *мэкв* на *л* соответственно в солоноватой и пресной воде в январе-феврале. Содержание PO_4 низко в период муссонов и повышается летом. Кол-во SiO_2 выше в районах и в периоды преобладания пресной воды. Мутность воды эстуария высокая и сильно увеличивается при перемешивании воды. В. Коншин

4248. **Химические исследования в море Ирмингера в июне 1955 г. Калле** (Chemische Untersuchungen in der Irminger See im Juni 1955. Kalle Kurt), Ber. Dtsch. wiss. Kommiss. Meeresforsch., 1957, 14, № 4, 313—328 (нем.; рез. англ.)

Для распределения фосфатов в воде характерно наличие в среднем горизонте максимума, который располагается не горизонтально, от 1200 *м* на востоке поднимается до 300 *м* на западе, следуя изопикнам. Распределение O_2 подвержено большим неправильностям, но все же в средних горизонтах имеется кислородный минимум, аналогичный промежуточному фосфатному максимуму. Определения флуоресценции, производившиеся впервые в открытом море, показали, что максимум флуоресценции совпадает с максимумом фосфатов и минимумом O_2, а непосредственно над ним расположен слабый минимум флуоресценции. На станции в Норвежском море максимум флуоресценции совпадает с минимумом фосфатов. В глубоководных частях моря имеются слабые, но хорошо выраженные максимумы и минимумы мутности без закономерной связи с распределением O_2 и фосфатов. В. Коншин

4249. **Органическое вещество в водах Рижского залива. Скопинцев Б. А., Цурикова А. П.,** Гидрохим. материалы, 1957, 26, 65—70

Общее содержание органич. в-ва учитывалось по перманганатной окисляемости (ПО) в нейтр. среде с умножением полученной величины на 2; гумусовые

в-ва почвенного происхождения определялись фотометром типа Пульфриха по коэф. ослабления света (α) в фиолетовой части спектра в фильтрованной воде. Отношение α: ПО $\times$ 2 позволяет оценить относительное участие окрашенных органич. в-в во всей массе органич. в-ва. Среднее значение α по всему заливу составляло летом 1949 г. 0,96, осенью — 0,76; ПО $\times$ 2 равна в те же сроки соответственно 5,18 и 4,60, отношения этих величин — соответственно 0,19 и 0,17. По ПО воды Рижского залива близки к водам Азовского и Белого морей, по α — к водам Белого моря, но отличаются от вод Азовского моря. Постоянство значений α указывает на устойчивость окрашенных гумусовых в-в в морской воде. В. Коншин

4250. **Геохимическое изучение подземных вод Хиласи-Тикума, префектура Нагано. I. II. Йокояма** (長野縣東筑摩郡の地下水の化學的研究.I,II.横山時秋), 資源科學研究所彙報, Сигэн кагаку кэнкюсё, Misc. Repts Res. Inst. Natur. Resources, 1955, № 38, 96—100; № 39, 39—47 (японск.; рез. англ.)

I. Приведены результаты анализов вод.

II. Данные хим. анализа ряда компонентов, растворенных в грунтовых водах района Хиласи-Тикума, рассмотрены в связи с геологич. и географич. данными района. Отмечено увеличение содержания Cl и SO_4 там, где растворенные в-ва легко проходят через земную поверхность. Конц-ия SiO_2—Si хорошо отражает свойства пород, по которым протекают грунтовые воды, и зависит также от свойств воды рек, связанных с грунтовыми водами. Содержание Cl невелико в грунтовых водах южной части района (конусы выноса и речные террасы), где источником Cl является поверхность земли, и велико в северной части (горный район, сложенный третичными породами), где источником Cl являются месторождения природных газов, и в центральной части, где Cl поступает из минер. источников. Содержание PO_4 уменьшается в конусах выноса, покрытых полями, по-видимому, она потребляется растениями. Содержание P увеличивается в центральной части и на севере района, где P поступает из внутренних пластов. Высокое содержание SO_4 наблюдается в грунтовых водах, связанных с минер. источниками, и низкое содержание — в грунтовых водах, находящихся в восстановительной среде. Л. Левин

4251. **Геология подземных вод частей графств Ларами и Албани, (штат Вайоминг) и графства Вельд (штат Колорадо). Химический состав подземных вод. Бабкок, Бьорклунд, Кистер** (Groundwater geology of parts of Laramie and Albany counties Wyoming, and Weld county, Colorado Chemical quality of the ground water. Babcock H. M., Bjorklund L. J., Kister L. A.), Geol. Survey Water-Supply Paper, 1956, № 1367, IV, 61 pp., ill.) (англ.)

Породы описываемой площади имеют различный возраст от докембрия до четвертичного. Более древние осадочные породы, выходящие на поверхность в крайней западной части, круто погружаются на восток. Верхнемеловые песчаники Фокс-Хилла и верхнемеловой ярус Ларами, залегающие близко от земной поверхности, являются значительным источником питания для подземных вод в южной части площади. Воды в основном гидрокарбонатно-натриевые с довольно большой минерализацией. Олигоценовые и плиоценовые, а также террасовые и аллювиальные отложения дают слабо минерализованную гидрокарбонатно-кальциевую воду. В. Красинцева

4252. **О состоянии гидроминеральных ресурсов курорта Ессентуки и мерах по их увеличению. Пантелеев И. Я.**, Уч. зап. Гос. н.-и. бальнеологич. ин-та на Кавминводах, 1957, 1(29), 387—395

В результате разведочных гидрогеологич. работ существенно увеличены эксплуатационные ресурсы ессентукских минер. вод. Глубокими буровыми скважинами в северной части месторождения (район с. Ново-Благодарное) выведено большое кол-во углекислой соляно-щел. воды и хлоридно-натриевой йодобромной воды. В 3—4 *км* к северу от Ессентуков, около Греческого хутора, вскрыта горячая углекислая вода, близкая по составу к воде Карловых Вар. Запасы ессентукских минер. вод утверждены ГКЗ в следующих кол-вах (в *л/сутки*): по старым источникам курорта Ессентуки. 1. Углекислые соляно-щел. воды по категории А: а) типа Ессентуки № 17—15000, б) типа Ессентуки № 4—13 400. 2. Углекисло-сероводородные соляно-щел. воды по категории А — 200.000, В — 100.000, C_1 — 200.000. По новым источникам в районе с. Благодарное: а) типа Ессентуки № 17 по категории А — 150.000, В — 100.000, C_1 — 500.000, б) типа Ессентуки № 4 по категории В — 50.000, C_1 — 200.000. Хлоридно-натриевые йодобромные воды по категории C_1 — 500 000. Резервом на будущее могут быть горячие углекислые воды у Греческого хутора и слабогидросульфидные термальные воды в районе с. Ново-Благодарное (скв. 8). Предлагается ряд мероприятий по дальнейшему увеличению эксплуатационных ресурсов курорта. В. Красинцева

4253. **Влияние хранения на физико-химические и радиоактивные свойства цхалтубской минеральной воды. Цагарели К. К., Беродзе Б. Е., Шихашвили Т. Г.**, Сб. тр. Цхалтубск. фил. н.-и. ин-та курортол. и физиотерапии, 1956, 1—2, 57—68

Поставлены опыты по хранению минер. воды в открытых и закрытых резервуарах. Содержание ионов остается неизменным даже после трех суток. При хранении в течение 7—8 час. происходят изменения главным образом в составе газов. Содержание Ru уменьшается на 14—34% (от первоначального содержания), N_2+ редкие газы — на 8—10%, CO_2 — на 40—50%. Растворенный в воде O_2 увеличивается в 1,5—2 раза, кол-во короткоживущих продуктов распада Ru увеличивается в 5—7 раз; pH повышается. В. К.

4254. **К вопросу о генезисе некоторых минеральных вод района КМВ. Сурков В. Н.**, Уч. зап. Гос. н.-и. бальнеол. ин-т на Кавминводах, 1957, 1(29), 397—406

Для разрешения вопросов генезиса минер. вод были поставлены опыты по выщелачиванию в различных условиях пород третичной толщи и отжатию поровых р-ров. При многократном выщелачивании одной и той же водой новых порций песчаника были получены хлоридно-натриевые р-ры с значительным содержанием сульфатов. При многократном выщелачивании водой, насыщенной CO_2, аргиллитов получался гидрокарбонатно-натриевый р-р, также с значительным кол-вом сульфатов. При отжимании посредством мощного пресса песчаников и аргиллитов получено от 1 до 2,5 *мл* р-ра на 1 *кг* породы; состав р-ров хлоридно-сульфатно-натриевый с различной минерализацией. Наличие сульфатов в полученных р-рах объясняется окислением сульфидных минералов. Формирование углекислых минер. вод района КМВ, по мнению автора, происходит следующим образом: воды инфильтруются с поверхности и получают свою минерализацию в осадочных горных породах при участии CO_2 метаморфич. происхождения; наличие Na связывается с катионным обменом. Возможно, в формировании солянощел. вод принимают участие воды тектонич. отжатия. В. Красинцева

4255. **Исследования по определению химического состава минеральных вод в Венгерской автономной области и в горах Родны. Шош, Шеленьи, Сёч**

(Cercetări privind compoziţia chimică a apelor minerale din Regiunea Autonomă Maghiară şi din Munţii Rodnei. Soós P., Selényi Zs., Szőcs J.), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR Fil. Cluj. Ser. I., 1955, 6, № 3-4, 161—192 (рум.; рез. русск., франц.)

Описаны различные по составу минер. воды. Железистые воды в большинстве случаев происходят из андезитов массива горы Харгит. Содержание Ca и Mg связано с известняками и доломитами. Гидрокарбонатно-хлоридно-натриевые воды формируются в песчаниках, а хлоридные — в засоленном массиве у западной подошвы вулканических гор. В водах содержатся различные микроэлементы (в *мг/кг*): Br 0,077—90,0; J следы — 6,4; F 0,0098—1,15; HBO_2 следы — 10,58; $HAsO_4$ до 1,7. Среди источников имеются радиоактивные с максим. содержанием Ru до 50 ед. Махе. В. Красинцева

4256. Новый источник радиоактивной воды в районе станции Знаменка. Бондарь А. Г. (Нове джерело радіоактивної води в районі ст. Знам'янки. Бондар О. Г.), Геологічний ж., 1957, 17, № 2, 75—77 (укр.)

Исследованы радоновые воды, вскрытые 6 скважинами, и 2 источника. Радиоактивность колеблется от 12,9 до 260,6 эман. Пределы хим. состава по 6 анализам (в *мг/л*): $Na^+ + K^+$ 11,3—100,3, Ca^{2+} 60,1—82,2, Mg^{2+} 15,7—39,7, Cl^- 7,1—35,5, SO_4^{2-} 32,9—111,9, HCO_3^- 256,2—478,8; общая минерализация 734,6—796,2. В состав газа, выделяющегося из воды, входят (в %): CO_2 6—10, N 65,4—78, He 0,0017—0,0028, Ar 1,094, —1,18. Источники связаны с гранитами кировоградского типа. Г. Воробьев

4257 К. Образование и разрушение химических элементов в Космосе. Бурксер Е. С. (Утворення та руйнування хімічних елементів у Космосі. Бурксер Є. С. Київ, АН УРСР, 1956, 59, стор., іл., 1 крб.) (укр.)

См. также. Физ. и хим. методы анализа минералов 3615, 3618, 3619, 3630, 3636, 3640, 3696, 3697, 4279, 4332, 4333. Радиоактивность 3739. Изотопы 3732, 3737. Структура, состав и св-ва минералов 3627—3629, 3634, 3637—3639. Состав и св-ва руд, почв и природных вод 3732, 4028, 4284, 4285, 4287, 4299, 4304, 4312, 4313, 4336, 4340, 5031, 5317. Микроэлементы и минералы в живых организмах 1451Бх, 1452Бх. Синтез минералов 3621, 3636, 3638, 3695. Др. вопр. 3599.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. И. Бусев*

4258. Вопросы аналитической химии на Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке. (Москва, 4—12 апр. 1957 г.). Золотов Ю. А., Яковлев Ю. В. Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 4, 570—571

4259. К вопросу о влиянии объема осадка при реакциях осаждения в количественном анализе. Будешинский (O vlivu objemu sraženiny při srážecích reakcích v kvantitativní analyse. Buděšínský Břetislav), Chem. listy, 1957, 51, № 1, 166—168 (чешск.)

Выведены ф-лы для вычисления ошибок, возникающих под влиянием объема осадка, когда берут аликвотную часть осажденного р-ра для дальнейшего анализа, и найдены условия, при которых эти ошибки обладают наименьшим значением. В ф-ле для вычисления результата анализа $A = \pm 100\ FV(b-a)/nv$ (A — результат в %, E — эквивалент определяемой составной части, V — объем осажденного р-ра, n — навеска, v — объём аликвотной части, b — отсчет (объем затраченного реагента и т. п.), найденный при нулевом опыте, a — тот же самый отчет при собственном опыте) не учитывают объема эсадка. Включением этой величины (w) находят ф-лу $A^* = \pm 100\ E[Vb - a(V-w)]/nv$. Объем осадка пропорционален навеске, что и дает возможность вычислить его из двух определений с разными навесками (n,n') по ф-ле $w = Vn(A'-A)/(A'n'-An)$. После внесения величин $B = 100\ EVb/A^*v$ и $k = n/w$-конст. находят условия для миним. ошибки: если $b > a$: $y_{мин} = -\lim_{n+b} A^* \times$ $\times (B-n)/(Vk-n)] = 0$; если $b < a$ $y_{мин} = -\lim_{n\to 0} \times$ $\times [A^*(B+n)/(Vk-n)] = 100\ Eb/vk$. В первом случае навеска должна быть по возможности близкой значению B, в другом случае она должна быть возможно наименьшей. Значения ошибок вычислили для обоих случаев при среднем значении k (~ 1000 *мг/мл*) и $V = 100$ *мл* и при различных навесках и эквивалентах; результаты расчетов хорошо совпадают с результатами опытов. Karel Kámén

4260. Дитизонатные методы в химическом анализе. Обзор работ за последние 15 лет. Иванчев (Dithizon-Verfahren in der chemischen Analyse Überblick über die Entwicklung der letzten 15 Jahre. Iwantscheff G.), Angew. Chem., 1957, 69, № 13—14, 472—477 (нем.)

Обзор. Библ. 25 назв. М. Сканави

4261. Диалкил- и диарилдитиофосфорные кислоты как аналитические реактивы. Сообщение 2. О дифенилдитиофосфорной кислоте и некоторых ее солях. Бусев А. И., Иванютин М. И., Турчинский М. Ф., Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 2, 177—182

Разработан синтез дифенилдитиофосфорной к-ты, $(C_6H_5O)_2PSSH$, из фенола и P_2S_5 Более полно описаны свойства этой к-ты. Синтезированы следующие соединения: $(C_6H_5O)_2PSSH \cdot C_5H_5N$ (т. пл. 96°), $[(C_6H_5O)_2PSS]Cd$ (т. пл. 132°), $[(C_6H_5O)_2PSS]_2Ni$ (т. пл. 130°), $[(C_6H_5O)_2PSS]_2\ [Ni(C_3H_5N)_2]$ (т. пл. 180°), $[(C_6H_5O)_2PSS]_2\ [Co(C_5H_5N)_2]$ (т. пл. 146—150°, с отщеплением C_5H_5N), $[(C_6H_5O)_2PSS]_2[Zn(C_5H_5N)_2]$ (т. пл. 126°), $[(C_6H_5O)_2PSS]_2[Cd(C_6H_5N)]_2$ (т. пл. 121°). На основании сопоставления свойств названных соединений высказано предположение о существовании устойчивых внутрикомплексных соединений с четырехчленным циклом. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 23395. М. Иванютин

4262. Аналитическое исследование диаминоглиоксима. Венгер, Монье, Капетанидис (Etude analytique de la diaminoglyoxime. Wenger P. E., Monnier D., Kapetanidis I.), Helv. Chim. acta, 1957, 40, № 5, 1456—1468 (франц.; рез. англ.)

Диаминоглиоксим (HD) получен несколько видоизмененным методом Фишера (Fischer F., Ber. Deutsch. chem. Ges., 1889, 22, 1930), основанным на взаимодействии дициана с гидроксиламином, охлаждаемым до —20°. HD более растворим в воде, чем диметилглиоксим: при 21,5° в 1 *л* воды растворяется 15 6 ± 0,16 *г* HD. Растворимость HD сильно зависит от т-ры. В кислой среде в равновесии с молекулами HD находится ион HDH^+. Показатель константы диссоциации pK иона HDH^+ на H^+ и HD по данным потенциометрич измерений с применением стеклянного электрода со-

ставляет 2,95 ± 0,05. Спектрофотометрич. методом для той же ступени диссоциации получено значение $pK = 2{,}96 \pm 0{,}05$. В щел. среде с HD сосуществуют ионы D^- и ничтожные кол-ва ионов $[H_2NCCNO]_2^{2-}$. pK последней ступени диссоциации $\geqslant 13$. Для диссоциации HD на H^+ и D^- потенциометрич. методом получено значение $pK = 11{,}37 \pm 0{,}07$. Близкое к этому значение ($11{,}31 \pm 0{,}20$) получено и спектрофотометрич. методом. Приводятся спектры поглощения р-ров HD с pH 1,04—13,07. Н. Полянский

4263. Применение диазониевых катионов, стабилизованных полианионами, и диазониевой бумаги в качестве аналитических реактивов. Ламберт, Кейтс (Polyanion-stabilized diazonium cations and diazonium spot test papers as analytical reagents. Lambert Jack L., Cates Vernon E.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 4 Part 1, 508—512 (англ.)

Катионы диазония могут быть стабилизированы путем диспергирования и высушивания на ионите, содержащем группы SO_3H (амберлит IR = 120 в H-форме), или нанесения на фильтровальную бумагу в форме Zr-соли. Приведены прописи получения ионов 2,5-дихлорбензолдиазония, 4-нитробензолдиазония и 2-карбокси-4-нитробензолдиазония. Для приготовления реактивной бумаги фильтровальную бумагу обрабатывали 5%-ным р-ром $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, сушили на воздухе, помещали в насыщ. р-р *п*-арсаниловой к-ты; промывали водой, вымачивали в р-ре, содержащем 5 *г* $NaNO_2$ и 2 *мл* конц. HCl на 100 *мл*, промывали и сушили. Выполнены опыты с 33 ионами диазония и установлено, что в качестве стабилизированных ионитом реактивов наиболее пригодны ионы 2,5-дихлор-, 4-нитро- и 2-карбокси-4-нитробензолдиазония. Приведены окраски азокрасителей, полученных при взаимодействии указанных реактивов с ароматич. аминами и фенолами при различных значениях pH и при выполнении капельных р-ций на реактивной бумаге с ароматич. аминами и фенолами при использовании буферных р-ров с pH 5 и 8. Т. Леви

4264. Некоторые новые микрохимические реакции пиперазина и α-диметилпиперазина и их применение для микроанализа. Берисса (Sobre nuevas reacciones microquinicas de la piperacina y del licetol y su aplicación microanalitica. Berisso Benjamín), Mikrochim. acta, 1957, № 3-4, 296—305 (исп.; рез. англ., франц., нем.)

Калий-йодвисмутит образует характерные осадки с пиперазином и α-диметилпиперазином. Р-цию можно применить для микрокристаллоскопич. характеристики этих соединений. Образующиеся кристаллы с обоими в-вами отличаются по цвету и форме. Чувствительность р-ции 1 : 5000. Д. Васкевич

4265. Адсорбционная газовая хроматография с индикацией по теплопроводности. Сокол (Plynová adsorpční chromatografie s vodivostní indikací. Sokol L.), Chem. průmysl., 1957, 7, № 4, 189—190 (чешск.; рез. русск., англ.)

Автор описывает газовую хроматографию углеводородов C_1—C_5 на окиси алюминия, применяя в качестве носителя газообразный водород. Элюированные составные части автоматически регистрируются ламповым компенсационным милливольтметром 0—10 или 0—50 *мв* по принципу теплопроводности. Из площади пиков на выходных кривых можно непосредственно вычислить весовой состав анализируемой смеси. Резюме автора

4266. Количественный анализ смесей изомерных или родственных веществ методом спектроскопии в инфракрасной области. Смеси хлорированных инсектицидов. Мак-Доналд, Уотсон (Quantitative infrared analyses of mixtures of isomeric of closely related substances. Mixtures of chlorinated insecticides. McDonald I. R. C., Watson C. C.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 3, 339—346 (англ.)

Для изучения смесей органич. соединений (хлорированные инсектициды) предложен метод дифференциального анализа в ИК-области спектра. Применяли 2-лучевой спектрофотометр Перкина — Эльмера; в качестве р-рителя употребляли CS_2. Продажные препараты в форме дустов экстрагировали диэтиловым эфиром, эфир удаляли испарением и растворимые экстракты использовали для анализа. Исследованы препараты ГХЦГ, ДДТ, технич. дихлордифенилдихлорэтана, линдана и овекса. Приведены коэф. экстинкции для *п*, *п'*- и *о*, *п*-ДДТ, γ-ГХЦГ, *п*, *п'*- и *о*, *п*-дихлордифенилдихлорэтана. Т. Леви

4267. Процессы испарения растворов из чашечного электрода при дуговом разряде и спектральный анализ доменных шлаков. Хэ И-чжэнь, Ван Чжэнь-шу, Ли Ши-чжо (杯形電極溶液電弧法光源中的燃燒過程與平爐渣的光譜分析. 何怡貞, 王植樞, 李詩 鍏), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chem. sinica, 1957, 23, № 3, 159—168 (кит.; рез. англ.)

На примере анализа доменных шлаков исследован процесс испарения р-ров при дуговом разряде из медного фульгуратора с внутренним электродом. В 1-й стадии испарение в-в в излучающее облако происходит с поверхности р-ра. Фракционная дистилляция отсутствует. За счет бурного кипения р-ра допускается попадание в разряд нерастворившихся частиц пробы. Во 2-й стадии испарение происходит с внутреннего электрода фульгуратора. Наблюдается фракционная дистилляция. Результаты исследований позволили учесть сдвиги градуированных графиков при анализе доменных шлаков. Указано на необходимость строгого контроля уровня поверхности жидкости в фульгураторе и тщательную отделку внутреннего электрода. Средняя арифметич. ошибка анализа доменных шлаков равна 4%. Метод применим к анализу мартеновских шлаков и магнезии. Л. Капорский

4268. Условные графики для определения высоких концентраций методом спектрального анализа. Топалов Л. И., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 5, 549—556

Ошибка при спектральном определении очень высоких конц-ий элементов в пробах обычно равна 1,5—3 абс. %. Описан метод анализа, при котором погрешность равна чаще всего 0,6—1,2% (относительных). Линиями сравнения берут линии определяемых элементов, что приводит к крутым градуировочным графикам в координатах $\lg I_1/I_2$, $\lg C_1/C_2$. Напр., в случае 3-компонентного сплава фотометрируют только 3 линии и каждый элемент определяют по двум графикам. В общеизвестной ф-ле $I = AC^b$ величины b для различных линий не совпадают и графики в указанных координатах криволинейны. Кроме того, одному и тому же значению $\lg I_1/I_2$ (или ΔS) соответствует в некоторых пределах ряд значений $\lg C_1/C_2$, что объясняется колебаниями конц-ий 3-го компонента. Практически разброс точек на плоскости ограничивается пределами фигуры, близкой к параллелограмму, стороны которого, параллельные оси абсцисс, ограничены предельными конц-иями 3-го компонента, а 2 другие, близкие к прямым, ограничиваются максим. и миним. значениями ΔS или $\lg I_1/I_2$. Внутри параллелограмма по диагонали проводится градуировочный условный график. По найденным величинам $\lg I_1/I_2$ находят $\lg C_1/C_2$ и вносят из заранее составленных по эталонам таблиц в эту величину поправку, которая берется на основании значений $\lg I_3/I_1$. Неизвестную конц-ию (в %) находят по ф-ле $C_n = [100-(a-\alpha)]/1 + C_m/C_n + C_r/C_n$, где a — сумма определяемых примесей, α — сумма неопределяемых примесей, изменяющихся в небольших

пределах, C_m и C_r — конц-ии остальных компонентов сплава. Описан порядок анализа многокомпонентных проб. Приведен пример проверки метода на эталонах силикомарганца (Mn 65—86, Si 13—23, Fe 2—10%). При разработке частных методик затрачивается значительная по объему предварительная расчетная работа по составлению таблиц поправок. Точность анализа повышается с ростом конц-ии определяемого элемента и при конц-иях 70—80% ошибка может быть в пределах 0,5—0,7% (относительных). Г. Кибисов

4269. **Полярографические исследования в безводном морфолине.** **Гутман, Недбалек** (Polarographische Untersuchungen in wasserfreiem Morpholin. Gutmann V., Nedbalek E.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 3, 320—324 (нем.)

В морфолине (I) хорошо растворимы следующие соли: $(C_4H_9)_4NJ$, LiJ, $LiNO_3$, NH_4NO_3, NH_4Cl, $CuCl_2$, $La(NO)_3$, NdJ_3, $Nd(CH_3COO)_3$. Хуже растворимы LiCl, NaJ, KJ, $(C_2H_5)_4NCl$, CaJ_2, $AgNO_3$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $PbCl_2$, $NiCl_2$, $CrCl_3$ $BiCl_3$, $NbBr_3$, $TiCl_4$ и $(C_2H_5)_2TiCl_2$. В безводн. I O_2 дает 2 волны при —0.95 *в* и —2,0 *в* без максимумов (М). Из исследованных в-в лишь немногие не дают М. В ряде случаев образуются М первого ряда, которые не подавляются метиленовой синей, сахаром, бруцином, метиловым красным, агар-агаром, желатиной. Волны без М в безводн. I дают: $PbCl_2$ (—0,70 *в*), $CdCl_2$ (—0.95 *в*), $NiCl_2$ (—1,17 *в*), BaJ_2 (—1,70 *в*), KJ (—1,89 *в*), NaJ (—1,89 *в*) и LiJ (—2.03 *в*). Однако при конц-ии $> 2{,}3 \cdot 10^{-3}$ *M* Cd дает четкий М. Катионы нижеследующих солей дают М: $ZnCl_2$ (—1,3 *в*), $CrCl_3$ (—1,8 *в*), $BiCl_3$ (—1,8 *в*), CaJ_2 (—1,9 *в*), $TiCl_4$ (—1,9 *в*), $(C_2H_5)_2TiCl_2$ (—1,9 *в*) и RbJ (—1,9 *в*). В скобках указаны значения потенциалов полуволны, отнесенные к нормальному каломельному электроду. Полярографирование в безводн. I затрудняется из-за большой чувствительности остаточного тока основного электролита (0,1 *M* р-р *н*-тетрабутил-аммонийиодида) к ничтожным примесям в р-рителе. Н. Полянский

4270. **Активационный анализ — новый метод в аналитической химии.** **Борн** (Aktivierungsanalyse — ein neues Hilfsmittel des Analytikers. Born H. J.), Wiss. und Fortschr., 1957, 7, № 5, 157—159 (нем.)

Изложены основы радиоактивационного анализа и приведены примеры его применения в аналитич. химии. Ф. Линкова

4271. **Определение воды в некоторых гидразинах.** **Кордес, Тейт** (Determination of water in several hydrazines. Cordes Herman F., Tait Charles W.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 4, Part 1, 485—487 (англ.)

Для определения H_2O в гидразине, монометилгидразине и 1,1-диметилгидразине предложен метод, основанный на измерении интенсивности полосы поглощения при 19 μ, характерной для H_2O. Для измерений пользовались спектрофотометром Бекмана, модель Ж-2, с W-лампой и PbS_2-детектором, обеспечивающим непосредственную регистрацию оптич. плотности. Колебания т-ры в пределах 2° почти не влияют на величину оптич. плотности (отклонение $\leqslant 1\%$). Закон Бера выполняется при 0,1—15% H_2O. Присутствие небольших кол-в ($< 5\%$) диметиламина и нитрозодиметиламина не мешает. O_2 мешает; CH_3OH и C_2H_5OH эквивалентны, по своему поглощению, соответственно $^1/_{50}$ и $^1/_{150}$ воды (в %), присутствующий в 1,1-диметилгидразине. Т. Леви

4272 П. **Метод и прибор для газового анализа.** **Фейхтингер** (Verfahren und Vorrichtung zur Gasanalyse. Feichtinger Heinrich). Пат. ФРГ 949197, 13.09.56

Патентуется метод анализа газов, при котором газ проходит последовательно через несколько камер для абсорбции с жидкими или твердыми поглотителями и для сожжения с накаливаемой спиралью, причем движение газа через все камеры осуществляется в одном направлении и кол-во газа определяется по вытесняемому объему жидкости, служащей для транспортировки газа; измерение объемов проводится по меткам, нанесенным на капиллярные трубки, присоединенные к каждой камере. В качестве транспортирующей жидкости может служить Hg, масло или р-р KOH; в последнем случае происходит растворение CO_2, но не затрагиваются другие компоненты. Так как газ не проходит через вентиля и краны, то в приборе устранено вредное пространство и возможно анализировать пробы объема ~ 0,1 *см*³. Для отсчета кол-ва газа применены точные часы, соединенные с поршнем, причем смазочное средство служит одновременно для герметизации. Прибор изображен схематически в двух вариантах: в одном анализируется газ, содержащий CO_2, CO, H_2 и N_2, другой позволяет анализировать более сложные смеси. Б. Анваер

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *Ф. П. Судаков*

4273. **Нагревание в токе окислительного или восстановительного газа в качественном анализе неорганических веществ.** **Бенедетти-Пихлер, Шнейдер** (Heating in a stream of oxidizing or reducing gas for the qualitative analysis of inorganic substance. Benedetti-Pichler A. A., Schneider Herbert E.), Mikrochim. acta, 1957, № 3-4, 567—571 (англ.; рез. нем., франц.)

Разработаны приемы предварительного качеств. анализа неорганич. в-в нагреванием в окислительном пламени и в атмосфере водорода (АВ). Описана спец. микроаппаратура, позволяющая также улавливать выделяющиеся газы (NH_3, H_2S, SO_2, SO_3, CO_2, NO_2, HF, SiF_4, HCl, HBr, HJ, Br_2) и сублимирующиеся в-ва. 0,1—1 *мг* в-ва нагревают на воздухе до 100°, затем постепенно повышают т-ру до 800° и остаток (если он имеется) нагревают в АВ. S и C превращаются при этом в соответствующие двуокиси. Сульфаты и фосфаты восстанавливаются соответственно до сульфидов и фосфидов. Галоиды Ag, $PbSO_4$, метастаннаты, антимонаты, окислы Fe, а также окислы и соли ряда других тяжелых металлов восстанавливаются до металлов, которые идентифицируют после их растворения. Соли щел. и щел.-зем. металлов Al и Mg в АВ до металлов не восстанавливаются. Восстановление нагреванием в АВ рекомендовано также для исследования остатков, не растворимых в к-тах. А. Немодрук

4274. **Аналитическое применение квадратно-волнового полярографа Баркера. Часть III. Использование ортофосфорной кислоты в качестве растворителя и фона при полярографическом анализе неорганических веществ.** **Милнер, Сли** (Analytical applications of the barker square-wave polarograph. Part III. Orthophosphoric acid as a solvent and base electrolyte in direct inorganic polarographic analysis. Milner G. W. C., Slee L. J.), Analyst, 1957, 82, № 972, 139—151 (англ.)

Описаны методы полярографич. определения Pb в Cu-, Sn-, Zn- и Al-сплавах и некоторых минералах, Cu — в Pb-, Sn- и Al-сплавах, Zn — в Sn- и Pb-сплавах, не содержащих Fe и Cd, на фоне 1 *M* H_3PO_4. Изучено полярографич. поведение ряда ионов (Fe^{3+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Tl^{+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Sb^{5+}, Sn^{4+}, In^{3+}) на фоне H_3PO_4 и определены их коэф. диффузии. Доказано, что указанный метод имеет преимущества перед известными методами в быстроте и точности. Часть II см. РЖХим, 1957, 27225. Р. Моторкина

4275. Оксидиметрия с использованием стандартного раствора феррицианида калия. Определение хрома, молибдена и вольфрама. Кибоку (赤血鹽による酸化滴定. クロム, モリブデン, タングステンの定量. 木ト光夫), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, **6**, № 6, 356—359 (японск.; рез. англ.)

При использовании $Na_5P_3O_{10}$ и $Na_4P_2O_7$ в качестве маскирующих в-в окисление Cr(2+) до Cr(3+), Mo (3+) до Mo(6+) и W(4+) до W(6+) происходит соответственно при pH $< 10{,}7$, 9,1—11,2 и 6,6—10,6 для $Na_5P_3O_{10}$ и при pH $< 10{,}4$, 8,8—11,0 и 6.5—10,6 для $Na_4P_2O_7$. Резюме автора

4276. Тетраэтилтиурамдисульфид как аналитический реактив. IV. Фотометрическое определение ртути и серебра. Михал, Зыка (Tetraethylthiuramdisulfid jako analytické činidlo, IV. Fotometrické stanovení rtuti a stříbra. Michal Jan, Zýka Jaroslav), Chem. listy, 1957, **51**, № 1, 56—62 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 4, 1135—1140 (нем.; рез. русск.)

Описан косвенный фотометрич. метод определения Hg и Ag, основанный на ослаблении интенсивности окраски окрашенного р-ра внутрикомплексного соединения Cu^{2+} с тетраэтилтиурамдисульфидом (I) в результате обменной р-ции с Hg^{2+} и Ag^{+}. Комплексное соединение Cu^{2+} с I, названное авторами меркупраль (II), в чистом состоянии получают смешением равных объемов насыщ. р-ров I и $CuSO_4$ в 50%-ном C_2H_5OH, отсасыванием выделившихся кристалликов и их промыванием водой и небольшим кол-вом C_2H_5OH. При определении Hg к анализируемому р-ру в делительной воронке прибавляют 2 *мл* р-ра II (10 *мг* II в 250 *мл* бензола), 15 *мл* бензола и энергично встряхивают 3 мин. Бензольный слой отделяют, разбавляют спиртом до 25 *мл* и фотометрируют при 445 *мμ* (синий светофильтр). Для построения калибровочного графика используют р-ры, содержащие 10—50 ν Hg. Определению Hg не мешает присутствие значительного избытка HCl. H_2SO_4 и многих катионов. Мешают, кроме Ag, только HNO_3 и Ce^{4+} и большие кол-ва Sb и Bi. В присутствии Cu^{2+} необходимо следить за тем, чтобы применяемый р-р II не содержал свободного I. Ag определяют аналогично; обесцвечение р-ра II протекает быстрее. чем в случае Hg. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 26396. Karel Kámen

4277. Определение калия в натриевых солях методом пламеннофотометрического анализа. Фишер А. М., Финкельштейн А. И., Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 7, 788—791

Описан фотометр с двухплечевой схемой, с электрич. установкой нуля и электрич. компенсацией, обеспечивающий высокую точность измерений. Приемником света служат сернисто-серебряный фотоэлемент ФЭСС-У10 (для K) или селеновый фотоэлемент К-10 (для Na), а нуль-гальванометром — прибор ГМП. Выделение линий K 7698,98 и 7664,91 A, Na 5895.9 и 5889,9 A производят светофильтрами. Фильтр для K изготовлен из отфиксированной фотопластинки, окрашенной водн. р-ром кристаллич. фиолетового, фильтр для Na — из стекла С ЖС-5. Для устранения фона применяют оранжевый фильтр из фотопленки, окрашенной метиловым оранжевым. В горелке из молибденового стекла без металлич. наконечника сжигают этилен в смеси с воздухом. Давление обоих газов выбирают так, чтобы пламя окрашивалось в синий цвет с резко очерченным внутренним конусом. Электрич. схема прибора аналогична схеме обычного фотоколориметра. Градуировочные графики строят по искусств. смесям и проверяют ежедневно. Анализ в цеховых условиях производят при конц-иях солей K 3—259. Ошибка анализа $\sim 2\%$. Г. Кибисов

4278. Определение калия в порохах с помощью тетрафенилборнатрия. Гавирж, Вржештял (Stanovení draslíku v praších tetrafenylbornatriem. Havíř J., Vřeštál J.), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 1, 35—39 (чешск.; рез. русск., нем.)

Описан метод определения калия в нитроглицериновых и перхлоратных порохах. 10 *г* нитроглицеринового пороха размешивают с нитробензолом для желатинизации, прикрывают беззольным фильтром и сжигают. Остаток слабо прокаливают, золу растворяют в 10—20 *мл* воды, фильтруют и фильтр промывают горячей водой. Фильтрат подкисляют 2—3 каплями CH_3COOH (1 : 1), осаждают K при 50—70° прибавлением избытка (10—20 *мл*) 2%-ного водн. р-ра тетрафенилборнатрия и охлаждают. Осадок отфильтровывают через тигель Гуча, промывают насыщ. водн. р-ром тетрафенилборкалия, высушивают 30—60 мин. при 105—120° и взвешивают в форме $KB(C_6H_5)_4$. При анализе перхлоратных порохов поступают аналогично. В этом случае можно также провести сожжение с помощью H_2SO_4. С этой целью пробу выпаривают досуха с разб. H_2SO_4 в Pt-чашке (применяют ИК-лампу), остаток слабо прокаливают, растворяют в воде, фильтруют и далее поступают, как описано выше. Расхождение результатов, полученных перхлоратным методом и методом с тетрафенилборнатрием, составляет от 0,08 — до 0,09%. Н. Туркевич

4279. Изучение условий определения калия и натрия в силикатах при помощи пламенного фотометра. Шауман (Studie podmínek k stanovení draslíku a sodíku v silikátech plamenným fotometrem. Šauman Zdeněk), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 3, 168—174 (чешск.; рез. русск., нем.)

Для определения Na и K в силикатах применяют пламенный фотометр Цейсса, модель III, со светофильтром. Спектр возбуждают в ацетиленовом пламени при давлении C_2H_2 40 *мм* вод. ст. и давлении воздуха 0,4 *атм*. Установлено взаимное влияние Na и K, мешающее анализу. Особенно большое влияние оказывает избыток Na_2O по отношению к K_2O. На результаты анализа сильно действует также Ca. Дублет Na усиливается от линии Ca 5857,46 A. На линии K 7698,98 и 7664,91 A линии Ca 7721,0 и 7715,6 A действия не оказывают, так как имеют очень низкую интенсивность. При определении K можно пренебречь влиянием Ca в любых конц-иях. Fe_2O_3 до 10% и MgO до 15% не мешают определению Na и K. Al при конц-иях Al_2O_3 до 50% анализу не мешает. При содержании в пробе $>4\%$ CaO делают поправку по кривой или применяют контрольные р-ры, содержащие кроме Na_2O и K_2O такое же кол-во Ca, как и анализируемый р-р. Для устранения ошибки также применяют калибровочные кривые, полученные при отношениях K_2O к Na_2O, близких к анализируемым р-рам. Для перевода в р-р высушенной при 110° пробы обрабатывают 0,5 *г* в-ва плавиковой к-той в Pt-чашке, после добавления 1 *мл* конц. HCl оставляют на 1—2 часа и затем испаряют на песчаной бане. K остатку прибавляют равные кол-ва HF и HCl, снова испаряют и остаток прокаливают 15 мин. в электропечи при 550°. После охлаждения прибавляют 5 *мл* конц. HCl горячей воды, размешивают, ставят чашку на $1/2$ часа в кипящую водяную баню и фильтруют в мерную колбу на 250 *мл*. Остаток на фильтре промывают горячей водой, дополняют колбу до метки и фотометрируют. Хотя точность спектральных измерений ниже, чем при анализе по Лауренцу-Смиту, метод отличается простотой и требует меньшей затраты времени. Е. Шпитальная

4280. Полярографическое определение $Na_2O + K_2O$ в различных огнеупорных материалах. Ермолаева Е. В., Коробка Л. А., Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-та огнеупоров, 1957, **2**, 89—93

Изучены условия полярографич. определения суммы $Na_2O + K_2O$ в различных огнеупорных материалах. Ввиду значительного изменения высоты полярографич. волны для $Na_2O + K_2O$ в зависимости от соотношения $Na_2O : K_2O$ (возрастает с увеличением содержания Na_2O) и т-ры (при 15—25° изменение т-ры на 1° дает ошибку измерений 2,8 отн. %) рекомендуется каждые 6—8 час. полярографировать контрольный р-р хим. чистых Na_2SO_4 и K_2SO_4 с известным содержанием $Na_2O + K_2O$; в контрольном р-ре соотношение $Na_2O : K_2O$ должно соответствовать соотношению $Na_2O : K_2O$ в анализируемых р-рах. При использовании в качестве фона $[N(C_2H_5)_4]J$ ход анализа аналогичен таковому при ускоренном весовом методе определения суммы Na + K в глине и шамоте (Балюк С. Т., Гурвич Т. А., Завод. лаборатория, 1951, № 3, 364), а при использовании $[N(CH_3)_4]OH$ или $[N(C_2H_5)_4]OH$ подготовка пробы к полярографированию несколько упрощается. Присутствие до 5% Mg^{2+} и Al^{3+} и 1% Fe^{3+} и Mn^{2+} не мешает; присутствие ~0,5% TiO_2 или CaO мешает. Дисперсия, среднеквадратичная ошибка и воспроизводимость результатов определения соответственно равны 0,0007, ±0,03 и ±0,07. Л. Горин

4281. Быстрый титриметрический метод определения меди в медноцианистых ваннах. Накагава, Танака, Хонда (シアン化銅メッキ液中の銅の迅速滴定法について. 中川義矩, 田中孝, 本田繁), 大阪工業技術試験所季報, Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1957, 8, № 1, 46—49 (японск.; рез. англ.)

Описан метод, основанный на разрушении цианидного комплекса Cu, добавлении Ag^+ и на последующем определении освободившейся Cu прямым или косвенным комплексометрич. титрованием. Получены удовлетворительные результаты. Резюме авторов

4282. Определение следов магния в хлориде натрия, используемом в качестве первичного стандарта. 1. Фотометрический метод с применением титанового желтого. Сато, Такаути (標準試薬塩化ナトリウム中の微量マグネシウムの定量について. 第1報. チタンエローによる比色方法. 佐藤清, 高内啓一), 大阪工業技術試験所季報, Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1957, 8, № 1, 35—40 (японск.; рез. англ.)

Изучено влияние сопутствующих солей на определение Mg и критически рассмотрены методы удаления этих солей. При незначительном содержании Mg присутствие сопутствующих солей приводит к неточным результатам. Для 0—1 *г* NaCl увеличение светопоглощения окрашенного в красный цвет р-ра соединения Mg с титановым желтым обратно пропорционально кол-ву NaCl. При определении малых кол-в Mg предварительно NaCl отделяют осаждением спиртом. Отклонение результатов определения Mg по величине на ~ 30% меньше, чем добавленное кол-во Mg. Резюме авторов

4283. Быстрое определение магния в алюминиевых сплавах комплексометрическим методом. Вакамацу (アルミニウム合金中のマグネシウムの迅速定量方法. 若松茂雄), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 5, 295—299 (японск.; рез. англ.)

Анализируемый образец обрабатывают 20%-ными р-рами NaOH и KCN; осадок отфильтровывают и растворяют в HCl (1 : 1). Al и другие металлы осаждают в форме гидроокисей, а Ca — в форме оксалата. Р-р, содержащий эти осадки, обрабатывают 20%-ным р-ром KCN (для маскирования Cu, Ni, Mn и др.) и титруют р-ром комплексона III в присутствии эриохрома черного Т в качестве индикатора. При применении описанного метода продолжительность определения Mg в Al-сплавах сокращается до 30 мин.; результаты определения хорошо воспроизводимы. Резюме автора

4284. Быстрое фотометрическое определение магния в почве. Эдсон, Милс (Rapid colorimetric estimation of soil magnesium employing a single, self-compensating reagent. Edson S. N., Mills R. H.), Chemist Analyst, 1957, 46, № 1, 4—5 (англ.)

Описан метод определения 2—30 γ Mg при помощи красителя бриллиантового желтого (I). Навеску почвы обрабатывают определенным объемом экстрагирующего р-ра (5 *г* NaOH и 11 *мл* лед. CH_3COOH в 1 *л*), фильтруют, отбирают 1,5 *мл* фильтрата, переносят в колориметрич. пробирку, разбавляют до 5 *мл* 0,01%-ным р-ром I в смеси (1 : 1) воды и CH_3OH, перемешивают и через 4 мин. сравнивают полученную малиновую окраску р-ра с окраской стандартных р-ров визуально или фотометрически (при 560 *мμ*). Р. Моторкина

4285. К пламеннофотометрическому определению магния в золе растений и в почвах по методу Шахтсхабеля. Кик, Бухер (Zur flammenphotometrischen Bestimmung des Magnesiums in Pflanzenaschen sowie des pflanzenverfügbaren Magnesiums in Böden nach Schachtschabel. Kick H., Bucher R.), Landwirtsch. Forsch., 1957, 10, № 2, 96—99 (нем.; рез. англ., франц.)

Растворяют в HCl или HNO_3 1—2 *г* обожженной в муфельной печи пробы и доводят объем р-ра водой до 100 *мл*. Почвенные вытяжки приготовляют, экстрагируя Mg 0,025 н. $CaCl_2$ (РЖХим, 1956, 39377) или 1 н. CH_3COONH_4 или же 0,05 н. HCl. Эталоны готовят из р-ра MgO с установленным содержанием Mg и обрабатывают аналогично с пробами. В эталонные р-ры для золы растений добавляют, в зависимости от содержаний в них Mg, соответствующее кол-во синтетич. свободного от Mg р-ра золы. Помех от присутствия Ca, Cu и Na в обычных конц-иях не наблюдается. Анализы проводят без предварительного отделения Fe, Al, P и S по линии Mg 2852A. Спектры возбуждают в ацетиленово-воздушном пламени. Измерения производят монохроматором Цейсса при ширине входной щели 0,06—0,08 *мм* и фотоумножителем, соединенными с зеркальным гальванометром. При сравнении с фотометрич. методом анализа получаются хорошо совпадающие результаты. Т. Гуревич

4286. Полярографическое определение стронция. Селиванова Н. М., Зубова Г. А. Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 4, 466—468 (рез. англ.)

Описаны условия полярографич. определения Sr в р-рах солей Sr с конц-ией > 0,001 *M* без применения C_2H_5OH. С целью подавления максимумов на полярографич. кривых, полученных на фоне 0,1 н. LiCl, а также 0,1 н. $[N(C_2H_5)_4]$, изучено влияние добавок некоторых поверхностно-активных в-в (желатина, метиловый красный, фенолфталеин, агар-агар). Эффективной оказалась только желатина, причем с возрастанием конц-ии Sr^{2+} в р-ре кол-во желатины, необходимое для подавления максимумов, увеличивается. Изучено также влияние на полярографич. волны Sr аниона Sr-соли; кривые, полученные для эквимолярных р-ров $SrSO_4$, $SrCl_2$, $Sr(NO_3)_2$, $SrSeO_4$ и $(CH_3COO)_2Sr$ на фоне LiCl, а также $[N(C_2H_5)_4]$, имеют одинаковую высоту волны, за исключением $Sr(NO_3)_2$, где высота волны в 2 раза больше. Л. Горин

4287. Полярографическое определение цинка в минеральных водах. Добровольский Н. Ф., Козарезенко П. М., Королева В. И., Укр. хим. ж., 1956, 22, № 5, 673—675

1 *л* анализируемой воды последовательно обрабатывают 15 *мл* насыщ. хлороформного р-ра дитизона, 2 раза по 10 *мл* р-ра дитизона в CCl_4 и 15 *мл* смеси (1 : 1) $CHCl_3$ и CCl_4. Полученные вытяжки соединяют и обрабатывают в делительной воронке 2 раза по 10 *мл* 0,5 н. HCl. Солянокислые вытяжки соединяют,

прибавляют NH_4OH до pH 6,2, выпаривают почти досуха, переводят в электрич. ячейку и полярографируют. Продолжительность определения 2—3 часа. Приведены результаты определения Zn в воде некоторых минер. источников СССР. Л. Сазонов

4288. Прямое определение металлического цинка и окиси цинка в одном продукте. Эк (Dosages directs du zinc métallique et du zinc oxydé dans un même produit. Ek Corneille), Rev. univers. mines, 1957, 13, № 7, 249—253 (франц.)

Метод основан на избирательном растворении Zn в смеси $HgCl_2 + KCN$ с pH 6 и последующем определении Zn в р-ре и в нерастворившемся остатке. Смесь для растворения Zn готовят смешением 100 *мл* р-ра $HgCl_2$ с конц-ией 18,5 *г/л* и с таким кол-вом р-ра KCN (80 *г/л*), чтобы довести pH до 6. После 6 час. перемешивания со скоростью 700 об/мин при комнатной т-ре в р-р переходит 98,67% Zn. При кипении Zn количественно растворяется в течение 15 мин. ZnO в этих условиях не растворяется. Для выполнения анализа Zn-пыли к 200 *мл* кипящей смеси $HgCl_2 + KCN$ добавляют 0,2 *г* анализируемого в-ва, кипятят с обратным холодильником 15 мин., охлаждают, отфильтровывают осадок и промывают его водой. Осадок растворяют на фильтре в 22,5 *мл* теплой конц. HCl и из охлажд. р-ра добавлением 58 *мл* конц. NH_4OH и 10 *мл* 10%-ного $NH_2OH \cdot HCl$ осаждают ртуть. После охлаждения фильтрата добавляют 40 *мл* 0,5%-ного р-ра желатины и определяют Zn полярографич. методом. В фильтрате от отделения ZnO, после устранения Hg^{2+} и $Hg(CN)_2$, определяют кол-во растворившегося Zn. Сначала к фильтрату добавляют 5 *мл* конц. HCl, 2 *мл* брома и кипячением удаляют избыток окислителя. Затем восстанавливают Hg^{2+}, применяя 20 *мл* конц. NH_4OH и 50 *мл* 10%-ного $NH_2OH \cdot HCl$, и через несколько минут смесь разбавляют до метки и фильтруют. К 400 *мл* фильтрата добавляют эриохром черный Т и титруют 0,05 *M* р-ром комплексона. Результаты титрования исправляют на содержание Zn в KCN. Полное содержание Zn в образцах Zn-пыли определено с относительной погрешностью $< 0{,}15\%$. Н. Полянский

4289. Потенциометрическое титрование кадмия раствором ферроцианида калия. Басинский, Боготко (Potencjometryczne miareczkowanie kadmu żelazocyjankiem potasowym. Basiński Antoni, Bogotko Witold), Roczn. chem., 1956, 30, № 2, 613—618 (польск.; рез. англ.)

Потенциометрическое титрование Cd^{2+} р-ром $K_4[Fe(CN)_6]$ производят в присутствии 10 *мл* 10%-ного р-ра $(NH_4)_2SO_4$ с применением Pt- и Hg_2Cl_2-электродов. Введение H_2SO_4 до pH 1,69 не влияет на результаты титрования. Метод неприменим в присутствии ионов металлов, образующих труднорастворимые соединения с $K_4[Fe(CN)_6]$. Титрование $K_4[Fe(CN)_6]$ р-ром соли Cd не дает четкого скачка потенциала, а состав осадка непостоянен. Ошибка определения не превышает нескольких десятых процента. A. Hulanicki

4290. Определение следовых количеств бора. Мураки, Хииро (微量ホウ素の定量法について.村木勇夫, 日色和夫),分析化學, Бунсэки катаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 5, 319—327 (японск.)

Обзор. Библ. 41 назв.

4291. Определение малых количеств бора. Фунасака, Миэдаки (微量硼素定量. 舟阪渡, 三枝樹昭菲), 分析 化學 Бунсэки катаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 5, 328—332 (японск.)

Обзор. Библ. 74 назв.

4292. Определение окиси алюминия в металлическом алюминии. Капитанчик, Кужава, Медзинский (Oznaczanie tlenku glinu w glinie metalicznym. Kapitańczyk Kazimiers, Kurzawa Zbigniew, Miedziński Mieczysław), Roczn. chem., 1956, 30, № 2, 607—612 (польск.; рез. нем.)

Разработан метод определения инклюзированного Al_2O_3 в металлич. алюминии, основанный на селективном растворении Al и Al_2O_3 в р-ре, содержащем 4 *г* винной к-ты, 1 *г* лимонной к-ты и 3 *мл* насыщ. р-ра $HgCl_2$ на 100 *мл*. К полученному таким образом р-ру прибавляют 10 *мл* HCl (1 : 1), кипятят 5 мин., фильтруют, промывают 5%-ным р-ром винной к-ты и удаляют Hg. Фильтр с осадком сжигают, остаток сплавляют с 3—4 *г* $K_2S_2O_7$ и плав растворяют в воде. К полученному р-ру прибавляют сначала 1 *мл* HCl (1 : 25), 20 *мл* 40%-ного р-ра CH_3COONH_4, по 4 *мл* 5%-ных р-ров Na_2CO_3 и KCN, а через 10 мин. прибавляют 10 *мл* 0,01%-ного р-ра гематоксилина и 4 *мл* 10%-ной CH_3COOH, разбавляют до 100 *мл* и фотометрируют при 540 *мμ*. A. Hulanicki

4293. Применение расчетного градуировочного графика при спектральном анализе редкоземельных элементов по методу добавок. Акимов А. И., Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 6, 809—811

Предполагают, что в ф-ле $I = ac^b$ показатель *b* известен. Ур-ние $\lg I_1/I_2 = \lg a + b \lg (c + x)$, где *x* — конц-ия определяемого элемента, а *c* — известная добавляемая конц-ия, переписывают в виде: $\lg R_c/R_0 = b \lg (I + c/x)$, где $R_c = \lg I_1/I_D$ для эталона и $R_0 = \lg I_1/I_2'$ для основы. При анализе величину *c* подбирают так, чтобы интенсивности линий в спектрах эталона и основы заметно отличались. На графике в координатах $\lg R_c/R_0$, $\lg (I + c/x)$ берут точку, ордината которой равна величине $\lg R_c/R_0$, найденной из данных фотометрирования спектров эталона и основы. Абсцисса этой точки служит для вычисления *x*, которое производят по вспомогательному графику в координатах $\lg (I + c/x)$, *x*. Для каждого эталона строят отдельный вспомогательный график. Для определения *x* достаточно иметь лишь один эталон. Предлагаемый способ расчета проверен при определении Nd в самарии при анализе из р-ров и возбуждении спектров в дуге переменного тока с применением большого спектрографа со стеклянной оптикой. На определение *x* при 3-кратной съемке спектров затрачивается $\leqslant 0{,}6$ *мг* в-ва. Г. Кибисов

4294. Исследование некоторых азокрасителей как реактивов на индий. Коренман И. М., Шеянова Ф. Р., Рощина Р. В. Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 4, 476—480 (рез. англ.)

Качественно изучено взаимодействие In^{3+} с некоторыми азокрасителями (АК), содержащими группировку —C(*кс*) — C(*сл*)—, где *кс* — комплексообразующая группа (—OH—SH=O), а *сл* — солеобразующая группа (—OH—SH—COOH). Установлено, что АК, реагирующие с J^{3+}, имеют, кроме указанной группировки, еще и группу NO_2 в пара-положении к группе OH или в мета-положении к азогруппе. АК, содержащие группу NO_2 в орто-положении к азогруппе, не дают цветных р-ций с In^{3+}. Определена чувствительность открытия In^{3+} при различных pH; при pH $\leqslant 2$ и pH $\geqslant 10$ ни один из изученных АК не дает р-ции с In^{3+}; оптимальным является pH 5. Показана возможность открытия In^{3+} в присутствии Al^{3+}, Fe^{3+}, Th^{+4}, UO_2^{2+}, Ce^{3+}, La^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}. Л. Г.

4295. К открытию таллия. Клифмюллер (Zur Praxis des Thallium-Nachweises. Kliffmüller Richard), Z. analyt. Chem., 1957, 157, № 2, 81—85 (нем.)

Для открытия Tl в моче и в-ве волос используют р-цию $TlBr_4^-$ с родамином В или метод хроматографии на бумаге (РЖХим, 1954, 25758). Tl предварительно выделяют экстрагированием эфиром в форме $HTlCl_4$. 50 *мл* мочи упаривают в колбе Кьельдаля до

8 *мл*, добавляют 5 *мл* конц. H_2SO_4, кипятят до обугливания, охлаждают и добавляют сначала 10 *мл*, а затем по 5 *мл* пергидроля до полного разрушения органич. в-в. Сухой остаток обрабатывают 2 *мл* конц. HCl и твердым $KClO_3$, нагревают и желто-зеленый р-р после охлаждения экстрагируют 2 раза по 10 *мл* эфира до исчезновения Tl в водн. слое. В. Типцова

4296. Открытие таллия при помощи метилового фиолетового. **Коваржик, Моучка** (Nachweis von Thallium mit Methylviolett. **Kovařík M., Moučka M.**), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 3, 249 (нем.; рез. англ., франц.)

Для открытия Tl использована избирательная и высокочувствительная р-ция Tl^{3+} с метиловым фиолетовым (I) в среде HCl. Tl^{+} в этих условиях не дает цветной р-ции с I. К 1 капле анализируемого р-ра в микропробирке добавляют 1 каплю бромной воды (для окисления Tl^{+} до Tl^{3+}), несколько кристаллов сульфосалициловой к-ты (для удаления избытка брома), 2 капли конц. HCl и 2 капли 0,2%-ного водн. р-ра I и экстрагируют бензолом (0,2 *мл*). В присутствии Tl бензольный слой окрашивается в голубой цвет. Hg, Au, Sb и MoO_4^{2-} реагируют с I аналогично Tl; Hg, Au и Sb удаляют восстановлением металлич. медью. VO_3^- и WO_4^{2-} с I образуют соединения, также окрашенные в голубой цвет, но не экстрагирующиеся бензолом. А. Немодрук

4297. Весовое определение одновалентного таллия в форме тетрафенилборталлия. **Уэндландт** (The gravimetric determination of thallium(I) as thallium(I) tetraphenylboron. **Wendlandt Wesley W.**), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 3, 216—220 (англ.; рез. нем., франц.)

Tl^{+} с тетрафенилборнатрием (I) образует осадок состава $Tl[B(C_6H_5)_4]$, обладающий незначительной растворимостью (5—6 γ в 100 *мл*) и не изменяющийся при нагревании до 180°. Прокаливание осадка приводит к получению неопределенной весовой формы (наряду с Tl_2O_3 образуется также $TlBO_2$). При определении Tl к слабокислому анализируемому р-ру, содержащему от 0,0166 до 0,0416 *г* Tl в форме Tl_2SO_4, прибавляют ~ 40 *мл* воды, 20 *мл* 2 *М* CH_3COONa, 2 капли 0,1%-ного р-ра аэрозоля и 3—8 *мл* 2%-ного р-ра I. Через 2 часа выпавший осадок отфильтровывают (с отсасыванием) через взвешенный фильтрующий тигель; промывают 3 раза водой по 10 *мл* и сушат при 100—105°. Средняя ошибка ~ 0,4%. При кислотности 1 н. осаждение Tl неполное. Хлориды мешают (осаждают Tl^{+} в форме TlCl). K, Pb, Zn, Cs, Hg(1+), Hg(2+), Ag, Ce(4+), Zr, Co, Ni, Mn(2+), Pt(4+) Sb(3+), Bi(3+) и NH_4^+ также образуют осадки с I; однако в результате изучения этих осадков при помощи термовесов оказалось, что осадки, образуемые Zn, Ce(4+), Zr, Sb(3+), Co, Ni, Mn(2+) и Bi(3+), не содержат металла и представляют собой $C_6H_5B(OH)_2$. Описанный метод обладает рядом преимуществ перед хроматным методом (бо́льшая точность, меньшее мешающее влияние других ионов). А. Немодрук

4298. Определение свинца методом амперометрического титрования с применением индикатора. **Усатенко Ю. И., Виткина М. А.**, Завод. лаборатория, 1957, 23, № 4, 427—429

К 10 *мл* р-ра электролита для рафинирования Pb (содержащего сульфаминовокислый Pb) в мерной колбочке емк. 100 *мл* разбавляют водой до метки и отбирают для анализа 2—5 *мл* полученного р-ра (15—40 *мг* Pb); добавляют ~ 25 *мл* воды 0,1—1 *мл* 0,1 *М* р-ра Na_2SiO_3 (для коагулирования клея) и нагревают 5 мин. при 70°. Р-р охлаждают, приливают 10 *мл* 0,1 *М* р-ра NH_4Cl, нейтрализуют 0,1 н. р-ром NaOH, дают 2—3 капли его в избыток и затем прибавляют CH_3COOH до бледно-розового окрашивания по метиловому красному. Опускают в р-р вращающийся Pt-микроэлектрод, ключ от меркурийодидного полуэлемента, включают мешалку и добавляют точно 1 *мл* р-ра соли Cu; при этом стрелка гальванометра резко отклоняется к концу шкалы и даже может уйти за ее пределы. Титруют р-ром $(NH_4)_2C_2O_4$ сначала осторожно, а затем более быстро. Вблизи точки эквивалентности исчезает диффузионный ток, обусловленный ионами Cu^{2+}. Вычерчивают кривую титрования, находят точку эквивалентности и делают поправку на Cu. Метод дает удовлетворительные результаты. Не мешают до 0,01% Sn, 0,05% Sb, 0,01% As, 0,01% Bi и 0,1% Zn. В. Сазанова

4299. Фосфатно-оксихинолиновый метод отделения и объемного определения циркония. **Виноградов А. В., Шпинель В. С.**, Атомн. энергия, 1957, 3, № 8, 130—134

Описан метод, представляющий собой комбинацию известного фосфатного метода выделения Zr и метода определения Zr в форме оксихинолината. Изучены условия отделения Zr от Ti и Th при фосфатном осаждении и от Nb и Ta при оксихинолиновом осаждении. К 50—60 *мл* анализируемого р-ра (1—12 *мг* Zr), 10%-ного по H_2SO_4, прибавляют 3—5 *мл* 30%-ной H_2O_2 (в случае присутствия Ti) и 10—100-кратный избыток (по отношению к Zr) 10%-ного р-ра $(NH_4)_2HPO_4$, нагревают до 80—90°, отстаивают, осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают холодным 5%-ным р-ром $(NH_4)_2HPO_4$ в 5%-ной H_2SO_4 до исчезновения мути при нейтр-ции аммиаком и растворяют на фильтре 10%-ным р-ром $H_2C_2O_4$. В присутствии Ti к промывной жидкости добавляют 1—2 *мл* 30%-ной H_2O_2 и осадок перед растворением в $H_2C_2O_4$ промывают 3—4 раза жидкостью, не содержащей H_2O_2. К полученному щавелевокислому р-ру прибавляют 3—5 *мл* 3%-ного р-ра оксихинолина в 1%-ной CH_3COOH и NH_4OH до полного выделения осадка (в случае присутствия Nb и Ta к р-ру сразу прибавляют 60—70 *мл* конц. NH_4OH, нагревают до 70—80° до коагуляции осадка и охлаждают. Осадок отфильтровывают, промывают 3—4 раза сначала горячим (70—80°), а затем теплым 5%-ным р-ром NH_4Cl до получения бесцветных промывных вод, растворяют на фильтре горячей 20%-ной (по объему) HCl и той же к-той промывают фильтр. К охлажд. солянокислому р-ру добавляют 2 *г* KBr и 3—4 капли метилового красного, титруют 0,05—0,01 н. р-ром $KBrO_3$ до перехода окраски из оранжевой в чисто желтую, добавляют еще 2—3 *мл* р-ра $KBrO_3$ и 5 *мл* 20%-ного р-ра KJ и через 3—5 мин. выделившийся J_2 оттитровывают 0,05—0,01 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала. Определяют 2—5 *мг* Zr с ошибкой от ±2 до ±4%. Метод обеспечивает отделение Zr от всех сопутствующих элементов (кроме Hf) и применим для анализа любых циркониевых сплавов, руд и полупродуктов. Л. Горина

4300. Количественное спектрохимическое определение гафния в цирконии. I. Определение гафния в цирконии при возбуждении спектра в угольной дуге переменного тока. **Накано, Морита** (分光分析法によるジルコニウム中のハフニウムの定量. 第 1 報. 交流弧光法による定量. 中野允, 森田清), 名古屋工業技術試験所報告, Нагоя коге гидзюцу сикэнсё хококу, Repts govt Industr. Res. Inst. Nagoya, 1957, 6, № 3, 163—167 (японск.; рез. англ.)

Разработана методика определения Hf в Zr в интервале конц-ий 0,01—2%. Спектр возбуждают в дуге переменного тока при 23 *а* и напряжении 220 *в*. К пробам добавляют $CaCO_3$ в отношении 1 : 0,5 для более спокойного горения дуги и повышения чувствительности линий Hf. Пробы помещают в кратер ниж-

него электрода диам. 4 *мм*, глубиной 5 *мм* при диаметре угля 6 *мм*. Верхний электрод — угольный стержень, заточенный на конус с площадкой 2 *мм*. Расстояние между электродами 3 *мм*. Пробу предварительно обжигают 30 сек. при силе тока 5 *а*. В следующие 60 сек. силу тока увеличивают до 23 *а*, после чего 60 сек. длится экспозиция. Спектры фотографируют на кварцевом спектрографе большой дисперсии при ширине щели 25 μ. Аналитич. пары линий: Hf 2641, 406—Zr 2665, 177 Å для конц-ий 0,01—0,5% и Hf 2641, 406—Zr 2665, 177, Hf 2351, 215—Zr 2351, 656, Hf 2641, 406—Zr 2643, 395 Å для интервала конц-ий 0,1—2%. Выбранные пары линий отличаются высокой гомологичностью. Средняя ошибка анализа ±7,8%.

Л. Капорский

4301. **Спектрофотометрическое определение ванадия в стали и железе. Вакамацу** (鉄鋼中のバナジウムの吸光光度定量方法. 若 松茂雄), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 5, 273—277 (японск.; рез. англ.)

Описан метод, основанный на образовании ионами V(5+) в среде конц. H_2SO_4 интенсивно желтой окраски. По 1-му варианту анализируемый образец растворяют в $HClO_4$; полученный р-р обрабатывают конц. H_2SO_4 и спектрофотометрируют при 390 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения р-р контрольного опыта с чистым железом. По 2-му варианту анализируемый образец растворяют в $HClO_4$; полученный р-р для удаления Fe и других металлов подвергают электролизу на Hg-катоде, обрабатывают конц. H_2SO_4 и спектрофотометрируют при 390 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения воду.

Резюме автора

4302. **Разделение ниобия и тантала с помощью купферона. Маджумдар, Чаудхури** (Separation of niobium and tantalum with cupferron. Majumdar A. K., Chowdhury J. B., Ray), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 15, 420 (англ.)

Установлено, что при соотношении Nb : Ta, равном 1 : 2 и рН 4,5—5,5 Nb количественно осаждается купфероном, тогда как Ta остается в р-ре. При больших кол-вах Ta часть Nb удерживается в р-ре. Применением Sn^{2+} или Sn^{4+} в качестве коллектора достигнуты удовлетворительные результаты разделения Nb и Ta при соотношении Ni : Ta, варьирующем от 30 : 1 до 1 : 30. В этих условиях при использовании комплексона III в качестве маскирующего в-ва Nb можно отделить от всех мешающих ионов, за исключением ионов U, Be, Ti и PO_4^{3-}. Ti во всех случаях количественно осаждается купфероном вместе с Nb; полное осаждение Nb в присутствии Ti возможно только при соотношении Nb : Ta, равном 1 : 1,5 (избыток Ti способствует осаждению Ta вместе с Nb). В присутствии 100-кратного избытка (по отношению к Nb) Fe и других 3-валентных элементов необходимо двойное осаждение. Метод применим к анализу Nb-содержащих сталей.

Л. Горин

4303. **Быстрое фотометрическое определение молибдена в ферромолибдене с использованием хлорида 2-валентного олова в качестве восстановителя. Мидзогути** (吸光光度法によるフェロモリブデン中のモリブデンの迅速定量方法. 溝口修郎), 分析化學 Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 6, 376—381 (японск.; рез. англ.)

К 0,1 *г* образца прибавляют 15 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) и ~2 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,4), нагревают на песчаной бане при 300—350° до прекращения выделения белых паров, охлаждают, разбавляют водой до ~ 50 *мл*, фильтруют; разбавляют до ~80 *мл*, охлаждают проточной водой, прибавляют 0,2 *мл* р-ра $CuSO_4$ (1 *мг/мл* Cu) и 10 *мл* 10%-ного р-ра $SnCl_2$ (при перемешивании), разбавляют до 100 *мл*, тщательно взбалтывают и через 2 мин. фотометрируют со светофильтром S47 (470 *мμ*). При содержании в образце > 0,2% Cu добавление р-ра $CuSO_4$ необязательно. Закон Бера соблюдается до 90 *мг* Mo, окраска устойчива 60 мин. Продолжительность определения ~ 20 мин.

Резюме автора

4304. **Фотометрическое определение вольфрама в рудах роданидным методом с использованием хлорида 2-валентного олова в качестве восстановителя. Нисида** (鉱石中のタングステンの光度定量法. 西田宏), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 5, 299—302 (японск.; рез. англ.)

Навеску анализируемой W-руды обрабатывают при нагревании смесью HCl, H_2SO_4 и H_3PO_4, нагревают 5 мин. в присутствии 10 *мл* KSCN и 2 *мл* H_3PO_4 до прекращения выделения белых паров, охлаждают, прибавляют 8—10 *мл* воды, 20 *мл* HCl, 3 *г* $SnCl_2$, еще 5 *мл* воды и 10 *мл* 10%-ного р-ра KSCN, разбавляют водой до 100 *мл* и фотометрируют со светофильтром S43. Метод применим для анализа руд, содержащих < 50% WO_3; максим. ошибка 0,5%; средняя ошибка 0,3—0,02%.

Из резюме автора

4305. **Микроанализ при помощи ионообменных смол. XIV. Открытие тысячных долей микрограмма железа с применением α,α′-дипиридила. Фудзимото** (Mikroanalyse mit Hilfe von Ionenaustauscherharzen. XIV. Über den Nachweis in Tausendstelgammamenge vorhandenen Eisens mit 2,2′-Bipyridyl. Fujimoto Masatoshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 3, 283—287 (нем.)

Описан метод, основанный на сорбции внутрикомплексных катионов Fe^{2+} с α,α′-дипиридилом (I) бесцветным катионитом, приобретающим при этом красную окраску. Наибольшая интенсивность окраски при использовании катионита с 2,5% дивинилбензола. Интенсивность окраски повышается с увеличением конц-ии I, достигая максимума для 0,5%-ного р-ра I, несколько понижается с увеличением конц-ии посторонних солей. Оптимальное значение конц-ии $NH_2OH \cdot HCl$ составляет 3%. Однако и в отсутствие этого восстановителя катионит заметно окрашивается в красный цвет, что автор объясняет восстанавливающим действием непредельных групп, присутствующих в катионите. При определении Fe на белую капельную пластинку помещают несколько зернышек бесцветного сильнокислого катионита с низкой степенью поперечной связанности и прибавляют по 1 капле анализируемого р-ра, 3%-ного р-ра $NH_2OH \cdot HCl$, 1 н. CH_3COONa и 0,5%-ного спирт. р-ра I. Смесь защищают стеклянной пластинкой от попадания пыли воздуха и через несколько минут наблюдают возникающую окраску. Открываемый минимум 0,0025 γ Fe при предельной конц-ии 1 : 1,6 · 10^7. Метод достаточно специфичен; несколько мешает присутствие Cu^{2+} и Co^{2+}. Сообщение XIII см. РЖХим, 1958, 4309.

Н. Полянский

4306. **К вопросу об открытии кобальта. Багдасаров К. Н., Коваленко П. Н., Мельникова С. С.** Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 4, 564—565 (рез. англ.)

Высказано предположение, что возникновение синей окраски при открытии Co с помощью тиосульфата, тиомочевины и других реактивов связано не с образованием комплексных соединений, а является результатом дегидратации аквокомплексов Co тиосульфатом, тиомочевиной и другими водоотнимающими в-вами. Показана возможность открытия Co в сухих солях и р-рах методом растирания порошков или методом смачивания не только при помощи тиосульфата и тиомочевины, но и других водоотнимающих в-в, и даже осторожным просушиванием фильтровальной бумаги, смоченной р-ром Co^{2+}.

Л. Горин

4307. **Микроанализ при помощи ионообменных смол. XII. Открытие тысячных долей микрограмма нике-**

ля с применением рубеанводородной кислоты. Фудзимото (Mikroanalyse mit Hilfe von Ionenaustauscherharzen. XII. Über den Nachweis in Tausendstelgammamenge vorhandenen Nickels mit Rubeanwasserstoffsäure. Fujimoto Masatoshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 3, 274—278 (нем.)

Описан метод, основанный на образовании интенсивно окрашенного в сине-фиолетовый цвет комплексного соединения рубеанводородной к-ты (I) с Ni, предварительно сорбированным (в форме аммиачного комплекса) катионитом. На белую капельную пластинку помещают несколько зернышек бесцветного катионита дауэкс 50W-X8, 1 каплю анилизируемого р-ра, 1 каплю 1 н. NH_4OH и выдерживают 5 мин. для развития окраски. Если солевая конц-ия р-ра > 1 н., его предварительно разбавляют водой, а затем прибавляют 1 каплю 0,1%-ного спирт. р-ра I и через 2—3 мин. с помощью лупы наблюдают возникающую окраску. Открывают 0,0021 γ Ni при предельной конц-ии $1:1{,}9\cdot10^7$. Интенсивность окраски понижается с увеличением конц-ии $NH_4OH > 3$ н. и с уменьшением степени поперечной связанности < 8%. Определению Ni мешают Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} и Sb^{3+}. Мешающее влияние Cr^{3+} устраняют окислением Cr^{3+} до Cr(6+). Fe^{3+}, Co^{2+} и Cu^{2+} от Ni отделяют сорбцией хлоридных комплексов этих элементов на колонке, заполненной тонко измельченным сильноосновным анионитом дауэкс 1—X10 в Cl-форме. В колонку с анионитом, через которую предварительно пропущено 10 капель 12 н. HCl, вводят р-р остатка от выпаривания пробы с конц. HCl и вымывают Ni конц. HCl. Из элюата нагреванием удаляют избыток HCl и производят испытание на Ni. При описанном способе полностью удаляются не только Fe^{3+}, Co^{2+} и Cu^{2+}, но и Sn(4+), Sb(3+), Zn^{2+} и Hg(2+). Сообщение XI см. РЖХим, 1957, 57777.

Н. Полянский

4308. Фотометрическое определение кобальта в стеклах при помощи нитрозо-R-соли. Цубаки, Мория (ニトロソ R 塩によるガラス中のコバルトの比色定量. 椿勇, 守屋喜郎), 大阪工業技術試験所季報, Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1957, 8, № 1, 31—34 (японск.; рез. англ.)

При быстром фотометрич. определении малых кол-в Co в стеклах при помощи нитрозо-R-соли применяют светофильтр с максимумом пропускаемости при 575 *mμ*. При 0,5—5 γ/*мл* Co закон Бера соблюдается. Определению Co мешает присутствие соответственно 10-, 200-, 30-, 25-, 25-, 25-, 1500- и 1000-кратных кол-в (по отношению к Co) Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, BO_3^{3-}, SO_4^{2-} и PO_4^{3-}. Co, специально введенный в анализируемый р-р (этот р-р получают обработкой анализируемого стекла фтористоводородной к-той), указанным методом определяется количественно. Приведены результаты анализа Co-содержащих стекол.

Резюме авторов

4309. Микроанализ при помощи ионообменных смол. XIII. Открытие тысячных долей микрограмма кобальта с применением нитрозо-R-соли. Фудзимото (Mikroanalyse mit Hilfe von Ionenaustauscherharzen. XIII. Über den Nachweis in Tausendstelgammamenge vorhandenen Kobalts mit Nitrose-R-salze. Fujimoto Masatoshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 3, 278—283 (нем.)

Описан метод, основанный на сорбции внутрикомплексных катионов Co^{2+} с нитрозо-R-солью (I), бесцветным сильноосновным анионитом, приобретающим при этом красную окраску. На белую капельную пластинку помещают несколько зернышек бесцветного анионита с малой степенью поперечной связанности, напр. дауэкс 1—X1, и добавляют по 1 капле 0,05%-ного р-ра I, 0,3 н. CH_3COONa и анализируемого р-ра. Для разрушения избытка I, окрашивающего анионит, к смеси через 5 мин. добавляют 1 каплю 2 н. HNO_3, нагревают 3 мин. на водяной бане и охлаждают. Такой же обработкой достигают разрушения комплексных соединений Ni и Cu с I, которые мешают наблюдению окраски соли Co. Открывают 0,0029 γ Co при предельной конц-ии $1:1{,}4\cdot10^7$. Конц-ия CH_3COONa и посторонних нейтр. солей на интенсивность окраски не влияет. Интенсивность окраски повышается с увеличением конц-ии I, достигая максимума для 0,05%-ного р-ра I, и уменьшается с повышением степени поперечной связанности анионита. Метод достаточно специфичен; несколько мешает присутствие Fe^{3+}. Сообщение XII см. РЖХим, 1958, 4307.

Н. Полянский

4310. Открытие никеля в присутствии кобальта, меди и других элементов. Шунько А. Д., Ж. анал. химии, 1957, 12, № 4, 569

Отбирают в пробирку 8—9 капель анализируемого р-ра, прибавляют 7—8-кратное кол-во насыщ. при комнатной т-ре р-ра $(NH_4)_2CO_3$ и 0,5 *мл* суспензии диметилглиоксима в CCl_4 (смешивают 2 *г* диметилглиоксима и 30 *мл* CCl_4) и энергично взбалтывают. В присутствии Ni слой CCl_4 окрашивается в ало-красный цвет и затем появляется осадок такого же цвета. Ni можно открывать при соотношении Ni : Co : Cu, равном 1 : 500 : 1000. Открываемый минимум 1,8 γ Ni; предельное разбавление 1 : 200 000. Оптимальный pH р-ра 8—9.

Л. Горин

4311. Фотометрическое определение больших количеств двуокиси кремния. Петков, Рэдукану (Dozarea colorimetrică a SiO_2 in cantităţi mari. Petcov Raisa, Răducanu G.), Rev. chim., 1957, 8, № 4, 259 (рум.; рез. русск., нем.)

При прибавлении NaF к подкисленному р-ру силикатов образуется кремнефтористоводородная к-та, которая в свою очередь реагирует с молибдатом аммония с образованием желтой формы кремнемолибденовой гетерополикислоты, пригодной для фотометрирования. Избыток F^- мешает определению, поэтому его связывают при помощи Al^{3+}. При анализе сначала в Ni-тигле сплавляют 9 *г* KOH и 3 *г* KNO_3 до начала вспенивания, а затем охлаждают, прибавляют ~0,2 *г* тонкоизмельченной анализируемой пробы (глины, силикаты, катализаторы, руды) и нагревают 20 мин. при 600°. Плав охлаждают, растворяют в воде и разбавляют до 1 *л*. 10 *мл* полученного р-ра помещают в парафинированный стакан, прибавляют сначала 1,5 *мл* 2 н. HCl, 2 *мл* 2,5%-ного р-ра NaF, а через 10 мин. 0,3 *г* кристаллич. $AlCl_3$ и после перемешивания — 3 *мл* 5%-ного молибдата аммония, разбавляют до 100 *мл* и через 15 мин. фотометрируют со светофильтром S43. Отн. ошибка определения $\leqslant 0{,}46$%.

Б. Манолов

4312. Определение минерального азота в почвах методом микродиффузии. Ферри, Блашер (Dosage de l'azote minéral dans les sols par microdiffusion. Ferry P., Blachere H.), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1957, A8, № 1, 111—118 (франц.; рез. англ., нем., русск.)

Анализируемую пробу обрабатывают 2 н. р-ром $CaCl_2$ в течение 30 мин., 1 *мл* полученного р-ра, содержащего 0,5—25 γ аммиачного N, помещают в спец. камеру для микродиффузии и вытесняют NH_3 действием 50 *мг* MgO; NH_3 поглощают 1 н. р-ром H_2SO_4, который перемешивают стеклянной мешалкой. После установления диффузионного равновесия (~15 час.) извлекают мешалку, промывают ее бидистил. водой (2 *мл*) и к полученному сернокислому р-ру последовательно добавляют 0,5 *мл* р-ра фенолята Na (готовят нейтрализацией 5 *г* перегнанного фенола 2,5 *г* NaOH и разбавлением продукта р-ции до 100 *мл* водой),

0,5 *мл* 0,1 *M* Na_2HPO_4 с pH 12, 0,5 *мл* 0,02%-ного р-ра нитропруссида Na, 0,1 *мл* р-ра NaOCl и воду до 5 *мл*. Смесь фотометрируют при 620 *мμ*. При содержании 0—5 γ аммиачного N в 5 *мл* р-ра закон Бера соблюдается. По точности диффузионный метод превосходит дистилляционный; средняя ошибка определения 4%.

Н. Полянский

4313. **Полярографическое определение нитратов и нитритов при их совместном присутствии. Бартик, Купка** (Polarografické stanovenie dusičnanov a dusitanov vedľa seba. Bartík M., Kupka J.), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 4, 185—191 (словацк.; рез. русск., нем.)

Восстановление $(CH_3COO)_2UO_2$ в ацетатном буферном р-ре (БР) с pH 3,6 характеризуется появлением трех полярографич. волн $U(6+) \rightarrow U(5+) \rightarrow U(4+) \rightarrow U(3+)$, причем высота последней волны увеличивается в присутствии NO_3. При 0,00001—0,001 *M* NO_3^- наблюдается линейная зависимость между высотой этой волны и конц-ией NO_3^-. При определении NO_3^- и NO_2^- 0,5 *мл* анализируемого р-ра (конц-ии NO_3^- и NO_2^- соответственно равны 0,0001 до 0,0005 *M*) прибавляют к смеси 7 *мл* БР и 2 *мл* 0,5%-ного р-ра нафтионата Na (I), выдерживают 5 мин., нагревают до 40—50°, охлаждают и прибавляют 0,5 *мл* 0,001 *M* р-ра $(CH_3COO)_2UO_2$. Полярографируют в атмосфере N_2 при 25 ± 0,1°. Диазотирование I ионами NO_2^- и сочетание образующегося при этом продукта с избытком I происходит при pH 3,6 (БР) быстро (~4 V 5 мин.) и количественно. Высота полярографич. волны окрашенного продукта пропорциональна конц-ии NO_2^-. Метод пригоден для анализа питьевой воды.

Н. Туркевич

4314. **Определение пирофосфата в продажном трифосфате. Уэйзер** (The determination of pyrophosphate in commercial triphosphate. Weiser Herman J., Jr), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, **34**, № 3, 124—127 (англ.)

Присутствующие в продажном трифосфате (I) в виде примесей пиро-(II), орто-(III) и триметафосфат (IV) наряду с основным компонентом препарата — I, определяют фотометрированием фосфорномолибденовой сини при 630 *мμ* после предварительного хроматографич. разделения смеси фосфатов на колонке с анионитом дауэкс 1-X10 и превращения фосфатов в III путем гидролитич. расщепления при кипячении с 8 н. H_2SO_4. Из адсорбированных в верхней части колонки фосфатов последовательно элюируют III р-ром, 0,05 *M* по HCl и 0,1 *M* по KCl, **II** — 0,2 *M* р-ром KCl, **I** — 0,4 *M* р-ром KCl и **IV** — 0,75 *M* р-ром KCl (к последним трем элюентам прибавляют ацетатный буферный р-р до pH 5,0). Р-ры для фотометрирования готовят добавлением к каждой из полученных фракций элюата 10%-ного р-ра $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ с последующим экстрагированием фосфорномолибденовой к-ты смесью бензола и изобутилового спирта (1 : 1) и восстановлением ее до фосфорномолибденовой сини р-ром $SnCl_2$. Для построения калибровочного графика используют стандартные р-ры **III**, содержащие 0—300 γ P_2O_5. Стандартное отклонение результатов от среднего значения: 0,05 для **III**; 0,10 для **II**; 0,62 для **I** и 0,06 для **IV**. Метод пригоден также для анализа синтетич. детергентов, приготовленных на основе **I**.

А. Горюнов

4315. **Определение триполифосфата и пирофосфата в триполифосфате. Рамакерс** (Dosage du tripolyet du pyrophosphate dans le tripolyphosphate. Raemaekers R.), Chim. analyt., 1957, **39**, № 7, 254—259 (франц.)

Описан метод, основанный на образовании осадка пирофосфата Zn и смешанного триполифосфата Zn и Na. Осадок не имеет стехиометрич. состава, и поэтому для выполнения анализа требуется калибровочный график (КГ). КГ, выражающий зависимость между ZnO в осадке и содержанием пирофосфата в смеси с триполифосфатом, прямолинеен. При испытании метода в различных лабораториях установлено, что наклон КГ остается во всех случаях одинаковым, но положение начальной точки прямой несколько изменяется. Поэтому при исследовании продажных продуктов необходимо в тех же условиях анализировать стандартный препарат $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$ и определить положение начальной точки КГ. При выполнении этого условия различными лабораториями получены с помощью описываемого метода согласующиеся результаты. При анализе 1 *г* исследуемого в-ва растворяют в 20 *мл* воды и добавляют 40 *мл* реактива (готовят растворением 175 *г* $Zn(CH_3COO)_2$ в смеси 464 *мл* 4 н. HCl + 300 *мл* воды с последующим разбавлением до 1 *л*), 3 капли смешанного индикатора (метиловый оранжевый + ксиленцианол FF) и при помешивании в течение 20 мин. 20 *мл* 1 н. NaOH. Не прекращая перемешивания, добавляют еще 8 *мл* 1 н. NaOH со скоростью 2 *мл/мин*, после чего по стеклянному электроду доводят pH р-ра до 3,8. Р-р перемешивают 15 мин. и медленно добавляют 30 *мл* ацетона (для понижения растворимости осадка), снова перемешивают 15 мин., через 1 час осадок отфильтровывают и промывают 20 *мл* воды. Фильтрат и промывные воды сохраняют для определения PO_4^{3-}. Осадок промывают 100—150 *мл* C_2H_5OH, сушат 1 час при 130°, прокаливают 0,5 часа при 800° и взвешивают. Для определения Zn прокаленный остаток растворяют при кипячении в 200 *мл* 4 н. HCl, р-р выпаривают до 10 *мл*, разбавляют до 250 *мл* водой, отбирают аликвотную порцию, нейтрализуют аммиаком и титруют р-ром комплексона III по эриохрому черному T. Присутствие до 2% ортофосфата и до 3% триметафосфата в исходном анализируемом в-ве не мешает анализу. Гексаметафосфат мешает анализу и может быть определен подобно триполифосфату.

Н. Полянский

4316. **Использование *п*-нитробензолазорезорцина для открытия мышьяка. Мелиг, Марш** (Use of *p*-nitrobenzeneazoresorcinol as confirmatory test for arsenic. Mehlig J. P., Marsh T. P.), Chemist Analyst, 1957, **46**, № 1, 3—4 (англ.)

Описан новый метод открытия As, основанный на образовании синей окраски в результате р-ции As с *п*-нитробензолазорезорцином (I). As предварительно отделяют от других элементов в форме $MgNH_4PO_4$. Осадок $MgNH_4PO_4$, отмытый метиловым спиртом до отрицательной р-ции на Cl^- и на Mg^{2+} (с I), растворяют в разб. HCl, добавляют 1 каплю 0,5%-ного р-ра I в 1%-ном р-ре NaOH и подщелачивают 6 н. р-ром NaOH. Образование небесно-голубой окраски свидетельствует о присутствии As (при малых кол-вах As окраска развивается через 2—3 мин.). Открываемый минимум $1 \cdot 10^{-3}$ *мг* As. Мешают Sn^{4+}, Sn^{2+} и Sb.

Р. Моторкина

4317. **Фотометрическое определение мышьяка в угле и дегте. Флум** (Kolorimetrické stanovení arsenu v uhlí a v dehtu. Flum Z.), Paliva, 1957, **37**, № 1, 33—36 (чешск.; рез. русск., нем.)

Пробы угля или дегтя сплавляют с содой и MgO по методу Герцога (Industr. and Engng Chem. Anal. Ed., 1935, 7, 163). Сплав растворяют в H_2SO_4, р-р обрабатывают металлич. цинком и выделившийся AsH_3 определяют по методу Вашака и Шедивец (Vašák V., Sedivec V., Chem. listy, 1952, 46, 341). Фотометрируют с применением зеленого фильтра с максимумом пропускаемости при 5300 Å. Присутствие < 20 γ Sb не мешает; при 50—100 γ Sb образуется оранжевая окраска, но выделение SbH_3 предупреждается введением $FeNH_4(SO_4)_2$. Воспроизводимость результатов

при анализе углей и дегтей 3,3 и 8,0% соответственно. Установлено, что при сожжении углей в золе остается 85—92% от общего кол-ва As. Содержание As в различных видах углей составляет 0,0004—0,0036%, в дегтях 0,0032—0,0056%. Н. Туркевич

4318. Анализ микрограммовых количеств сурьмы. I. Разложение и концентрирование сурьмы в свинце. II. Ионообменное выделение сурьмы из высокочистого металлического свинца. Мацуура, Коджима (マイクログラム量のアンチモンの分析化學的研究. 第1報. 高純度鉛中のアンチモンの分解と濃縮. 松浦二郎, 小島益生), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 3, 155—160; 160—164 (японск.; рез. англ.)

I. При изучении фотометрич. определения микрограммовых кол-в Sb в металлич. Pb (99,999% Pb) применяли Sb^{124}. Анализируемую пробу обрабатывали различными к-тами и с помощью Г.—М.-счетчика устанавливали распределение Sb между осадком и отстоявшейся жидкостью. Затем Sb в жидкой фазе собирали соосаждением с MnO_2 или $BiONO_3$. Установлено, что $> 95\%$ Sb(5+) может быть извлечено эфиром из 1—8 н. HCl. Аналогичным образом можно экстрагировать комплексное соединение Sb с родамином В, бензолом или эфиром из р-ров HCl или H_2SO_4 в присутствии комплексообразующих реактивов. Более тщательно изучены экстракция Sb в бензол (радиохимически) и интенсивность окраски комплексного соединения Sb с родамином В в бензольном экстракте. Установлены оптимальные условия определения Sb в Pb.

II. Описан метод отделения микрограммового кол-ва Sb от Pb, основанный на поглощении Sb(5+) из солянокислого р-ра сильноосновным анионитом; Pb(2+) в этих условиях анионитом не поглощается. Радиохим. изучением установлено, что при растворении анализируемой пробы в разб. HNO_3Sb можно перевести в адсорбируемую форму нагреванием р-ра с конц. HCl. Установлено также, что Sn(4+) можно отделить элюированием 1 *М* р-ра HNO_3 перед элюированием Sb(5+) 1 *М* р-ром NaOH. Приведены предварительные результаты ионообменного выделения Sb из металлич. Pb. М. Пасманик

4319. Амперометрическое определение висмута пирогаллолом. Мусина Т. К., Сонгина О. А., Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1957, вып. 1, 36—44 (рез. казах.)

Кислый р-р Bi нейтрализуют аммиаком по крезоловому красному и титруют р-ром пирогаллола (I) при внешней э. д. с., равной + 1,0 *в*. В этих условиях Bi не участвует в электродной р-ции и образует с I пирогаллолят Bi. В точке эквивалентности наступает резкое увеличение силы тока за счет анодного окисления избытка добавляемого I. Расход I к моменту увеличения силы тока соответствует стехиометрич. кол-ву в соответствии с ф-лой $Bi(C_6H_3O_3)$. Ошибка определения 4%. Ag, Cu, Cd и Zn мешают определению. В присутствии до 3,3-кратного кол-ва Ag ошибка $\leqslant 10\%$. При определении 6—14 *мг* Bi в присутствии до 26-кратного кол-ва Cu ошибка $< 10\%$. При соотношении Zn : Bi, варьирующем от 0,73 : 1 до 2,1 : 1, результаты титрования Bi завышены на 6—8%, а при соотношении Cd : Bi, равном 10 : 1,— на 16%. Pb определению Bi не мешает. А. Немодрук

4320. Органический количественный анализ. IX. Микроопределение серы в веществах, содержащих барий, свинец, серебро и магний. Вечержа, Сынек (Kvantitativní organická analysa. IX. Mikrostanovení síry v látkách obsahujících baryum, olovo, stříbro nebo hořčík. Večeřa Miroslav, Synek Ladislav), Chem. listy, 1957, 51, № 1, 171—173 (чешск.)

Ранее описанный микрометод для определения S в органич. в-вах (РЖХим, 1955, 2305, 49236; 1957, 4830) применен к анализу в-в, содержащих Ba, Pb, Ag и Mg. Сульфаты указанных металлов, образующиеся при сожжении анализируемого в-ва, разрушают 15-минутным нагреванием до 1200—1300° в присутствии 30 *мг* V_2O_5; при этом происходит колич. вытеснение окислов S. В качестве нагревателя применяют спец. электрич. печь, которая состоит из кварцевой трубки, снабженной спиралью из Pt-проволоки. Указанным методом определена S в солях Ba, Pb, Ag и Mg с различными органич. сульфокислотами; метод применим также для быстрого определения S в неорганич. сульфатах этих металлов, колчеданных огарках, барите, золе, суперфосфате и других материалах. В случае $BaSO_4$, $MgSO_4$ и $PbSO_4$ добавление V_2O_5 необязательно. Средняя погрешность определения 0,17%; стандартное отклонение 0,22%. Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 77416. Karel Kámen

4321. Амперометрическое определение сульфат-ионов. Теньковцев В. В., Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 4, 504—508 (рез. англ.)

Изучены условия определения Ba амперометрич. титрованием Ba^{2+} р-ром K_2CrO_4; оптимальными условиями являются: pH $< 6,5$; э. д. с. = 0,2 *в* (н. к. э.). Показана возможность амперометрич. титрования Ba^{2+} при э. д. с., равной 0 (оптимальный pH 5,6—6,3); в этих условиях ионы многих тяжелых металлов и O_2 воздуха не восстанавливаются на Hg-катоде. Разработан метод определения SO_4^{2-} в присутствии больших кол-в щел. и тяжелых металлов, основанный на осаждении SO_4^{2-} в форме $BaSO_4$ и на последующем амперометрич. титровании избытка $BaCl_2$ р-ром K_2CrO_4 при э. д. с., равный 0. Точность и воспроизводимость получаемых результатов существенно зависит от отношения объема р-ра $BaCl_2$, идущего на осаждение SO_4^{2-}, и объема р-ра $BaCl_2$, оттитрованного р-ром K_2CrO_4; наиболее точные результаты получаются при миним. избытке р-ра $BaCl_2$, взятого для осаждения SO_4^{2-}. Для устранения затруднения, связанного с необходимостью предварительного ориентировочного определения этого миним. избытка р-ра $BaCl_2$, предложен метод «двойного титрования» (экспресс-метод). При этом методе анализируемый р-р сначала титруют при э. д. с., равной 0, стандартным р-ром $BaCl_2$; после окончания осаждения SO_4^{2-} (для установления конца осаждения в титруемый р-р периодически вводят стандартный р-р K_2CrO_4; в случае неполноты осаждения SO_4^{2-} введение CrO_4^{2-} вызывает резкое возрастание силы тока, а в случае полноты осаждения SO_4^{2-} зайчик гальванометра остается в первоначальном положении) к р-ру добавляют C_2H_5OH и избыток $BaCl_2$ оттитровывают р-ром K_2CrO_4. Метод проверен на производственных образцах и внедрен в практику лабораторий Научно-исследовательского аккумуляторного ин-та. Л. Горн

4322. Определение элементарной серы методом спектрофотометрии в УФ-области. Морис (A U. V. spectrophotometric determination of elemental sulphur. Maurice M. J.), Analyt. chem. acta, 1957, 16, № 6, 574—577 (англ.; рез. франц., нем.)

Описан метод, основанный на спектрофотометрировании S с использованием в качестве р-рителя спектрально чистого *н*-гексана. Калибровочный график выражается квадратным ур-нием. $A = 0,0284\ c - 0,00008\ c^2$, не позволяющим вычислить мол. адсорбцию S в *н*-гексане при 276 *мμ*. Навеску анализируемого в-ва растворяют в *н*-гексане, р-р разбавляют *н*-гексаном до конц-ии S 5—40 γ/*мл* и спектрофотометрируют при 276 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения чистый р-ритель. Стандартное отклонение результатов определения $\leqslant 0,23$ γ/*мг* S. Графич. метод определения

конц-ии S менее точен, чем расчетный метод по ур-нию.

Л. Горин

4323. **Определение серной кислоты в технической молочной кислоте.** **Матерный** (Stanovenie kyseliny sírovej v technickej kyseline mlečnej. Matherny Mikuláš), Chem. zvesti, 1957, 11, № 3, 157—161 (словацк.; рез. русск., нем.)

Приведены результаты сравнительного изучения методов определения H_2SO_4 в технич. молочной к-те (I). При определении H_2SO_4 в I методом Берля — Лунге для уменьшения растворимости сульфатов вместо C_2H_5OH рекомендуется применять ацетон. Описан быстрый метод косвенного полярографич. метода определения H_2SO_4. 20 *мл* анализируемого р-ра разбавляют ацетоном до 50 *мл* и через 3 часа отфильтровывают сульфаты. К порции фильтрата, содержащей <7 *мг* H_2SO_4 в пересчете на $BaSO_4$, прибавляют 2 *мл* HCl (1 : 1) и 2 *мл* 10%-ного р-ра $BaCl_2$. Осадок отцентрифугируют в течение 5 мин. при 1600 об/мин, промывают 3 раза горячей водой и растворяют в смеси 10 *мл* 10^{-2} *M* комплексона II (слабо перетитрованного р-ром $AgNO_3$ в 1 н. NH_4OH) и 10 *мл* 1 н. NH_4OH. К полученному р-ру прибавляют 1 *мл* 0,5%-ного р-ра желатины, 3 *мл* 10^{-3} *M* диамантфуксина, разбавляют водой до 50 *мл* и полярографируют в сосуде Калоуска с Hg_2SO_4-электродом. Максим. ошибка 1,2—0,4 *мг* H_2SO_4 на 100 *мл* I.

Н. Туркевич

4324. **Качественное и полуколичественное определение иона фтора капельным методом.** **Гладышев В. П., Толстиков Г. А.**, Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 4, 567—568 (рез. англ.)

Описан метод, основанный на образовании окрашенного соединения F^- с $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ в кислой среде. При >1 *мг/мл* F^- на фильтровальную бумагу наносят 1 каплю 0,1 *M* $K_4[Fe(CN)_6]$, прибавляют 1 каплю анализируемого р-ра и наносят в центр пятна 1 каплю 0,1 *M* $FeCl_3$. Тотчас же образуется синее пятно берлинской лазури, которое в присутствии F^- окаймлено в зависимости от конц-ии F^- розоватым или сиреневым кольцом. Открываемый минимум 2—3 γ F в 1 капле (0,005 *мл*). При $<0,4$ *мг/мл* F^- меняют порядок нанесения реактивов и проводят контрольный опыт; открывают 0,01 γ F при предельном разбавлении 1 : 100 000. Анионы, мешающие проведению р-ции (фосфат, борат, силикат, тартрат и оксалат), осаждают р-ром $AgNO_3$ на часовом стекле или в углублении капельной пластинки; избыток Ag^+ удаляют добавлением нескольких кристаллов NaCl. Не мешает присутствие больших кол-в SO_4^{2-}, NO_3^-, NO_2^-, Cl^- и Br^-. Метод применим для полуколич. определения F^-. Для определения достаточно 0,01 *мл* анализируемого р-ра; продолжительность определения 1—2 мин.

Л. Горин

4325. **Быстрые методы определения малых количеств хлора в броме.** **Исибаси, Сигэмацу, Сибата** (臭素中の微量鹽素の迅速定量法. 石橋雅義, 重松恒信, 柴田正三), 日本鹽學會誌, Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci. Japan, 1956, 10, № 6, 284—287 (японск.; рез. англ.)

Для определения 0,2—1% хлора в броме предложены два метода. Прямой метод. В навеске пробы Br_2 восстанавливают до бромида, пользуясь H_2O_2 или Na_2SO_3; одновременно Cl_2, содержащийся в броме, восстанавливается до Cl^-. К р-ру прибавляют небольшой избыток $KBrO_3$, бромид окисляется до Br_2 и последний экстрагируется CCl_4. Ион Cl^-, оставшийся в водн. слое, определяют по Фольгарду. Большой избыток $KBrO_3$ может быть причиной ошибок. Косвенный метод. К р-ру восстановленной пробы прибавляют $KBrO_3$ до почти полного окисления Br_2^-. Образовавшийся Br_2 экстрагируют CCl_4, а водн. слой доводят до точного объема и делят на две аликвотные части. В одной по Фольгарду определяют сумму Cl^- и Br^-, к другой прибавляют избыток NaOCl и, титруя образовавшийся BrO_3^- йодом, определяют содержание Br. По этому методу точные результаты получаются, если молярное отношение Br : Cl < 2.

Д. Васкевич

4326. **Фотометрическое микроопределение цианистоводородной кислоты и цианидов.** **Бардодей, Кривуцова, Кукачкова, Пиха, Здражил** (Kolorimetrické mikrostanovení kyanovodíku a kyanidů. Bardeděj Zdeněk, Krivucová Marie, Kukačková Věra, Pícha František, Zdražil Josef), Českosl. hyg., 1957, 2, № 4, 244—250 (чешск.; рез. русск., англ.)

Модифицирован ранее описанный метод (Epstein E., Analyst. Chem., 1947, 19, 272). При определении HCN 1 *л* анализируемого воздуха в течение ~ 10 мин. пропускают через 2 промывалки, содержащие 3 *мл* 0,1 н. NaOH. Содержимое промывают, нейтрализуют прибавлением 0,3 *мл* 2 *M* NaH_2PO_4. К 2 *мл* полученного р-ра прибавляют 0,2 *мл* 1%-ного р-ра хлорамина Т, взбалтывают 1 мин., прибавляют 5 *мл* пиридин-пиразолонового реактива ППР (1 объем. ч. пиридина + + 4 объем. ч. 1%-ного р-ра 1-фенил-3-метил-5-пиразолона), нагревают 7 мин. на водяной бане при 70°, охлаждают и фотометрируют со светофильтром S61. Возникающая красно-фиолетовая окраска, переходящая затем в синюю, устойчива 20 мин. Открываемый минимум 0,1 γ HCN, предельное разбавление 1 : 10^7. Вместо ППР можно применять пиридин-флороглюциновый реактив (ПФР) (1 объемн. ч. пиридина + +4 объемн. ч. 1%-ного р-ра флороглюцина), в этом случае р-р фотометрируют, после 7-минутной выдержки при комнатной т-ре, со светофильтром S50. Возникающая красно-фиолетовая окраска устойчива 20 мин. Для построения калибровочных графиков используют стандартные р-ры, содержащие 2 γ/*мл* HCN (при применении ППР) или 8 γ/*мл* HCN (при применении ПФР). Ошибка определения < 5%. Для приготовления р-ров пиридина и флороглюцина растворяют 1 *г* в-ва в 70 *мл* C_2H_5OH, содержащего 1% низкокипящего бензина, полученные р-ры разбавляют водой до 100 *мл*. При определении аэрозолей цианидов 20—50 *л* анализируемого воздуха пропускают через 5 *мл* 0,1 н. NaOH со скоростью 1,5 *л* в 1 мин. Вместо флуороглюцина можно применять также резорцин или орцин, возникающая при этом красно-фиолетовая окраска менее интенсивна.

Н. Туркевич

4327. **Фотометрическое микроопределение цианистоводородной кислоты в пищевых продуктах.** **Малкус** (Kolorimetrické mikrostanovení kyanovodíku v potravinách. Malkus Z.), Ceskosl. hyg., 1957, 2, № 4, 251—256 (чешск.; рез. русск., англ.)

Цианиды в пищевых продуктах определяют по методике Бардодея и др. (см. пред. реф.). К 5—10 *г* анализируемой пробы прибавляют 100 *мл* воды, 2 *г* винной к-ты и перегоняют из круглодонной колбы с водяным паром. Одновременно через колбу пропускают воздух. Вытесненную HCN поглощают в двух промывках Полежаева, содержащих по 8 *мл* 0,1 н. KOH. По окончании перегонки (45 мин.) содержимое промывалок разбавляют 0,1 н. р-ром KOH до 20 *мл*. К 2 *мл* полученного р-ра прибавляют 0,2 *мл* 1 *M* Na_2HPO_4 и 0,2 *мл* 1%-ного р-ра хлорамина Т, взбалтывают 1 мин., прибавляют 5 *мл* пиридин-пиразолонового реактива (ППР) (1 об. ч. пиридина и 4 об. ч. р-ра 1-фенил-3-метил-5-пиразолона) перемешивают, выдерживают 7 мин. в водяной бане при 70°, охлаждают и фотометрируют при 630 *мμ* (светофильтр РС-4). Для построения калибровочного графика используют р-р, содержащий 1 γ/*мл* KCN; закон Бера соблюдается при 0—5 γ HCN. Получаемые результаты занижены на <15% по срав-

8*

нению с данными аргентометрич. титрования, но фотометрич. метод более чувствителен и требует небольших навесок. Влияние восстановителей (спиртов, альдегидов, H_2S) следует устранить действием $KMnO_4$. Приведены результаты определения HCN (в *мг* на 1000 *г* пробы) в различных пищевых продуктах: в лиме (42,0), какао (6,6), фасоле (10,4), чечевице (12,5); горохе (5,4), маке (8,3), муке (29,4) и абрикосовом компоте (2,2). Н. Туркевич

4328. Амперометрическое титрование сульфата аммония в лечебных сыворотках. Абрамов М. К., Теодорович И. Л., Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 4, 566 (рез. англ.)

К порции анализируемой сыворотки прибавляют 20 *мл* ~ 0,05 *M* $Pb(NO_2)_2$, выдерживают 3—5 мин. в кипящей воде, охлаждают, добавляют ~ 66 *мл* ацетона (или C_2H_5OH) и разбавляют водой до 200 *мл*. Отбирают 30 *мл* в стакан для титрования, вводят 0,2 *мл* насыщ. р-ра KNO_3 и избыток р-ра $Pb(NO_3)_2$ и оттитровывают 0,01 *M* р-ром $K_4Fe(CN)_6$ (применяют анодно-поляризованный вращающийся Pt-микроэлектрод). Метод дает удовлетворительные результаты при определении ~0,1% $(NH_4)_2SO_4$ в сыворотке. Л. Горин

4329. Определение следов элементов в эталонных образцах гранита и диабаза. Хауэр, Фанчер (Analysis of standard granite and standart diabase for trace elements. Hower John, Fancher Thomas W.), Science, 1957, **125**, № 3246, 498 (англ.)

Для определения следов Mg, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr в образцах гранита и диабаза, используемых в качестве эталонов при анализе силикатных пород, применен рентгенофлуоресцентный метод. Применяли спектрометр с ионизационным методом регистрации и с гелиевой дорожкой. Стандарты готовили из окисей определяемых элементов и окиси Al (наполнитель). Для Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Zr внутренним стандартом служил Se, для Mg—Ti. При содержании >25 γ элемента на 1 *г* образца ошибка определения составляла 10%, при <25 γ—15%. Л. Смирнов

4330. Количественный анализ анатазо-рутиловых смесей при помощи рентгеновского дифрактометра. Сперр, Майерс (Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer. Spurr Robert A., Myers Howard), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 5, 760—762 (англ.)

Анализировали смеси, состоящие из почти чистого анатаза (образец А) с небольшим содержанием рутила и почти чистого рутила (образец Р) с небольшим содержанием анатаза. Общие кол-ва чистых анатаза и рутила в анализируемой смеси выражаются соответственно ур-ниями: $w_A = a_1w_1 + a_2w_2$ и $w_R = r_1w_1 + r_2w_2$, где w_1 и w_2 — соответственно кол-ва взятых образцов А и Р (в *г*), a_1 и a_2 — весовая доля анатаза в образцах А и Р соответственно, а r_1 и r_2 — весовая доля рутила в образцах А и Р соответственно. Если считать, что отношение интенсивностей линий для анатаза и рутила I_A / I_R прямо пропорционально отношению w_A / w_R, то $(a_1w_1 + a_2w_2) / (r_1w_1 + r_2w_2) = KI_A / I_R$; при $w_1 \ll w_2$ $I_A / I_R = a_2 / k_1r_2 + a_1w_1 / k_1r_2w_2$ (1), а при $w_2 \ll w_1$ $I_R / I_A = k_2r_1 / a_1 + k_2r_2w_2 / a_1w_1$ (2). Из опыта получено: $I_A / I_R = 0{,}0165 + 1{,}425\, w_1 / w_2$ (3) и $I_R / I_A = 0{,}0230 + 0{,}820\, w_2 / w_1$ (4). Сравнением (1) и (3), а затем (2) и (4) можно определить k_1, k_2, a_1, a_2, r_1, r_2. Для смесей, в которых w_1 того же порядка, что и w_2, весовую долю анатаза x_A, равную $w_A / (w_A + w_R)$, можно вычислить по ф-ле $x_A = 1 / (1 + I_R / kI_A)$, где k — среднее между k_1 и k_2. Применяли спектрометр Норелко со счетчиком Гейгера. Погрешность метода 3—4%. Л. Смирнов

4331. К химии ферратов. I. Заметка к анализу ферратов. Валтр, Тоушек, Тоушкова (K chémii železanov (I). Príspevok k analýze železanov. Valtr Z., Toušek J., Toušková A.), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 1, 30—34 (словацк.; рез. русск., нем.)

Описаны арсенитный и газометрич. методы определения ферратов. Около 0,1 *г* анализируемого в-ва растворяют в 10 *мл* ~ 0,2 н. щел. р-ра арсенита, полученный р-р подкисляют смесью 30 *мл* воды и 15 *мл* конц. HCl, разбавляют водой до 250 *мл*, прибавляют 10 *мл* р-ра Рейнгардта — Циммермана, 3—4 капли р-ра катализатора (0,12 *г* KJO_3 и 18 *г* KJ в 1 *л* р-ра) и титруют 0,1 н. р-ром $KMnO_4$ (4,95 *г* As_2O_3 растворяют в 200 *мл* 1 н. NaOH и к р-ру прибавляют 240 *мл* насыщ. р-ра NaOH). Газометрич. метод основан на разложении анализируемой пробы (0,08—0,15 *г*) серной к-той (1 : 5): $2K_2FeO4 + 5H_2SO_4 = 5H_2O + 2K_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + {}^3/{}_2O_2$ и на последующем измерении объема выделившегося O_2. Проведено сравнение указанных методов с методом определения ферратов при помощи щел. р-ра $CrCl_3$. Н. Турке…

4332. Анализ силикатов с использованием ионообменных смол. Йосимура, Ваки (イオン交換樹脂を用いた珪酸塩分析法. 吉村恂, 脇博彦), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan analyst, 1957, 6, № 6, 362—3… (японск.; рез. англ.)

Описан систематич. анализ силикатов, при котором определяемые элементы: Na, K, Mg, Ca, Mn, Al, P и Fe, разделяют ионообменным методом. Около 100 *мл* р-ра анализируемой пробы в конц. HCl пропускают через анионит и элюируют последовательно 10,5 н. р-ром HCl (получают элюат, содержащий Na, K, Mg, Ca и Al), 6 н. р-ром HCl (получают элюат, содержащий Mn, Ti и P) и 0,5 н. р-ром HCl (получают элюат, содержащий Fe). 1-й элюат пропускает через катионит и вытесняют Na и K разб. р-ром HCl, а Ca и Mg отделяют Al при помощи р-ра CH_3COONH_4. Mn и Ti с использованием катионита отделяют предварительно от P, а затем разделяют друг от друга при помощи H_2SO_4. Для определения указанных элементов, за исключением Al, применяют фотометрич. или титриметрич. методы. При использовании описанного метода в анализе некоторых силикатных пород получены удовлетворительные результаты. Резюме авторов

4333. Сравнительное изучение различных методов определения способных к обмену катионов в глинах и слюдах. Митра, Пракаш (A comparative study of different methods of determining exchangeable cations from clays and micas. Mitra S. P., Prakash Dharam), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 5, 431—435 (англ.; рез. нем., франц.)

Содержание способных к обмену катионов в монтмориллоните, вермикулите, биотите, мусковите, каолине и галлоизите определено различными методами. По мнению авторов, наилучшим является метод, основанный на выщелачивании образцов 1 н. р-ром CH_3COONH_4 (Schollenberger C. J., Science, 1927, 65, 552); кол-во адсорбированного NH_4^+ является сравнительно точной мерой катионообменной способности при pH 7. И. Ры…

4334. Применение комплексов при анализе шлаков, глин и других материалов с высоким содержанием магния. Тихомирова, Шимачкова (Použití komplexonů v chemické analyse vysoce hořečnatých materiálů, strusek a hlin. Tichomírová V., Simáčková O.), Stavivo, 1957, **35**, № 4, 135—139 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Описан анализ карбонатов и силикатов, содержащих >10% MgO. 1 *г* анализируемой пробы растворяют в HCl или сплавляют с Na_2CO_3. Для удаления SiO_2 полученный р-р 2 раза выпаривают с HCl и фильтруют. Из фильтрата удаляют 3-валентные металлы 2-кратным

осаждением аммиаком и фильтрат разбавляют водой до 500 *мл*. В аликвотных порциях полученного р-ра комплексометрич. титрованием определяют CaO и сумму CaO + MgO. Определение можно проводить в присутствии 3-валентных металлов и SiO_2, если к р-ру прибавить триэтаноламин и KCN. При анализе силикатов с высоким содержанием SiO_2 1 *г* пробы выпаривают с 5 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) и 10 *мл* HF до небольшого объема, прибавляют HCl, полученный р-р фильтруют, разбавляют водой до 500 *мл* и используют для комплексометрич. определения CaO и суммы CaO + MgO. Аналогичным образом определяют CaO и MgO в присутствии MgO, причем MgO титруется вместе с MgO. Приведены результаты анализа форстерита, магнезита, доломитного песка, жженого доломита, венской извести, талька и различных шлаков. Описан также анализ материалов, содержащих большие кол-ва SiO_2 и небольшие кол-ва CaO и MgO. Н. Туркевич

4335. Исследование метода отбора проб при определении газов в железе и стали. Кимура (鉄鋼中のガス分析用試料採取法について. 木村伸), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 4, 232—237 (японск.; рез. англ.)

Для анализа рекомендуется брать маленькие образцы; пробы следует отбирать из центра исследуемого металлич. стержня. Н. Полянский

4336. Определение урана и тория в урано-торианите и монаците с помощью метода «равновесия». Ланге (The determination of uranium and Thorium in uranothorianite and monazite by the «equilibrium» method. Lange P. W. de) Trans. and Proc. Geol. Soc. S. Africa, 1956, 59, 259—273. Discuss., 275—276 (англ.)

Для анализа урановых руд (УР) модифицирован ранее описанный метод (Thommeret J., J. phys. Radium, 1949, 10, 249), основанный на одновременном измерении β- и γ-активностей различных продуктов радиоактивного распада U. Измерения β-активности производят торцовым счетчиком с окошком 2,1 *мг/см²*. В случае анализа УР с низким содержанием U к одному и тому же усилителю параллельно подключают 2 счетчика. γ-Активность измеряют сцинтилляционным методом с применением фотоумножителя (с кристаллом NaJ). Сигналы фотоумножителя поступают в пропорциональный усилитель и интегральный дискриминатор, а затем регистрируются пересчетным устройством. В качестве стандарта применяют U_3O_8. Нижняя граница применимости метода 0,001—0,005% U_3O_8. Для определения малых активностей берут 75 *г* УР, больших активностей 18 *г* УР. Пробы УР должны быть измельчены до 200 меш. Если измельчение сопровождается потерей радона или торона, пробы перед измерением активности следует выдержать 3 недели. В случае анализа УР, содержащих Th, для получения воспроизводимых результатов исследуемый образец смачивают метанолом, а затем высушивают. Наличие радиоактивного равновесия не обязательно для выполнения анализа. Определение U в присутствии Th также выполнимо при отсутствии радиоактивного равновесия между U и продуктами его распада. Результаты радиометрич. и хим. анализов УР, содержащих 0,0019—0,55% U_3O_8 и до 2,3% Th, удовлетворительно согласуются. Н. Полянский

4337. Спектральное определение Mo, Be, Fe, Cr и Ni в висмуте и урано-висмутовых сплавах. Оуэрс, Уэбб (The spectrographic determination of Mo, Be, Fe, Cr and Ni in bismuth and bismuth-uranium alloys. Owers M. J., Webb M. S. W. Repts Atomic Energy Res. Establ., 1957, N C/R 2115, 9 pp., ill.) (англ.)

Образец пробы весом 1 *г* растворяют в миним. кол-ве перегнанной HNO_3, разб. равным объемом воды, и р-р выпаривают в муфеле при 600°. Навеску 450 *мг* окиси смешивают с 50 *мг* внутреннего стандарта и растирают. Внутренним стандартом служит смесь V_2O_5, Co_3O_4 с чистой Bi_2O_3 при содержании V 0,02% и Co 5% в расчете на Bi. Отвешивают 70 *мг* полученной смеси и помещают в кратер графитового электрода глубиной 3 *мм*. Противоэлектрод заточен на конус с углом при вершине 30°, расстояние между электродами 4 *мм*. Спектры возбуждают в дуге постоянного тока при 15 *а*, пробу включают анодом. Спектры фотографируют при экспозиции 45 сек. на спектрографе большой дисперсии со щелью 0,015 *мм*. Применяют пластинки типа Kodak B10 для области 2000—3500 A и Ilford Ordinary для области 2800—4900 A. Градуировочные графики в координатах ΔS — конц-ия элемента в γ строят по синтетич. эталонам. Содержание примесей в эталонах изменяется в интервале 1—200 γ. Аналитич. линии и пределы конц-ий: Mo 3170, 35—V3183, 98 (1—200 γ), Be 2348,61—Co 2347,39 (1—10 γ), Be 2494,56—Co 2495,55 (10—200γ), Fe 2483,17—Co 2483,61 (10—200 γ), Cr 4289,72—Co 4285,79 (1—50γ), Cr 2849,84—Co 2850,04 (0—200 γ — при использовании регистрирующего микрофотометра) и Ni 3002,49—Co 3000,55 A (2—200 γ). Спектры фотографируют через фильтр с пропусканием 100 и 50%. При определении малых содержаний применяют регистрирующий микрофотометр. Ошибка единичного определения для конц-ии 50 γ равна для Cr 12%, Ni и Mo 6%. Л. Капорский

4338. Полярографическое определение индия, меди, свинца и кадмия в чистом цинке. Цзи Цинь-юй (純鋅中銦, 銅, 鉛鎘的極譜測定法. 汲勤玉)·化學世界 Хуасюэ шицзе, 1957, 12, № 2, 69, 70 (кит.)

Проверка методики С. И. Синяковой (Ж. аналит. химии, 1946, 1, 241). Сун Ин-чжу

4339. Трилонометрический метод определения алюминия и железа в различных материалах алюминиевых заводов. Башкирцева А. А., Якимец Е. М., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 58, 76—87

При определении Al^{3+} к анализируемому р-ру прибавляют избыток титрованного р-ра комплексона III (I), нагревают до 70—80°, добавляют 100 *мл* горячей воды, нейтрализуют, прибавляют 10 *мл* ацетатного буферного р-ра с pH 6,0, 1 *мл* 0,20%-ного водн. р-ра гематоксилина и через 2—3 мин. оттитровывают избыток I 0,025 *M* р-ром соли Al^{3+}. Определению Al^{3+} мешают Fe^{3+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Ti(4+), Fe^-, Zn^{2+} и Mn^{2+}; не мешают Na^+, K^+, Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, CH_3COO^-. При определении Al в алюминатных р-рах (в отсутствие мешающих ионов) горячий анализируемый р-р нейтрализуют по фенолфталину 2н. р-ром CH_3COOH. Определение Fe производят (после окисления до Fe^{3+}) прямым титрованием горячего р-ра (pH 1—2) р-ром I в присутствии SCN^- или сульфосалицилата Na. Определению Fe мешают Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{3+}, Cr^{3+} и > 10,00 *мг* Al. Метод применим для определения Al и Fe в материалах алюминиевых заводов. Л. Чепелева

4340. Методы определения жесткости воды, кальция и магния.— (Recommended methods for the analysis of trade effluents.—), Analyst, 1957, 82, № 972, 197—200 (англ.)

Описан метод определения постоянной и временной жесткости, а также Ca, Mg и щел. металлов в сточных водах при условии присутствия в сточных водах только этих компонентов. Общую жесткость (общее содержание всех катионов, включая катионы щел. металлов в пересчете на $CaCO_3$) определяли переводом всех солей в хлориды обработкой HCl и ацидиметрич. титрованием к-ты, выделяющейся при пропускании анализируемого р-ра через хроматографич. колонку. Щел. металлы определяли методом пламенной фотометрии или взвешиванием в форме сульфатов после отделения $CaCO_3$ и $MgCO_3$, а Ca и Mg — титрованием р-ром комплексона III. Р. Моторкина

4341. Анализ удобрений. 1. Асано (肥料の分析法. 1. 淺野千秋), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 5, 312—318 (японск.)

Обзор. Библ. 94 назв.

4342. Фотометрическое определение ванадия и никеля в минеральных остатках нефтяных продуктов. Грегорович (Fotometryczne oznaczanie wanadu i niklu w pozostalościach mineralnych produktów naftowych. Gregorowicz Z.), Nafta (Polska), 1957, 13, № 2, 39—41 (польск.)

При определении V ~10 *мг* слабо прокаленной золы нефтяных продуктов выпаривают с 2 *мл* конц. H_2SO_4 и 0,5 *мл* конц. HNO_3 до появления белых паров SO_3, нагревают 5 мин. на небольшом газовом пламени, охлаждают, прибавляют 2 *мл* конц. HNO_3 и ~15 *мл* воды и нагревают до растворения осадка. К полученному р-ру прибавляют 1 *мл* H_3PO_4 (уд. в. 1,72) и 2 *мл* 0,25 *M* р-ра вольфрамата Na, нагревают до кипения, охлаждают, разбавляют водой до 25 *мл*, фильтруют и фотометрируют со светофильтром S 47. Для построения калибровочного графика используют стандартный р-р ванадата аммония (0,5740 *г* в 500 *мл*); аликвотные порции этого р-ра, содержащие 0,05—0,5 *мг* V, кипятят 2 мин. с 2 *мл* 0,25 *M* вольфрамата Na, 1 *мл* H_3PO_4, 2 *мл* конц. HNO_3, 15—20 *мл* воды и далее продолжают, как описано выше. Стандартная ошибка 6,9%. При определении Ni ~ 10 *мг* золы выпаривают досуха с 3 *мл* конц. HCl и 1 *мл* конц. HNO_3, остаток растворяют при нагревании в смеси 2—3 капель конц. HCl и 3—5 *мл* воды, к полученному р-ру прибавляют 1 *мл* насыщ. р-ра сегнетовой соли, 1 *мл* 0,1%-ного спирт. р-ра диметилглиоксима, 8 *мл* насыщ. водн. р-ра J_2 и 2 н. NH_4OH до щел. р-ции, встряхивают 2 мин., разбавляют водой до 50 *мл* и через 5—6 мин. после прибавления NH_4OH фотометрируют со светофильтром S 47. Стандартные р-ры для построения калибровочного графика готовят растворением 100 *мг* металлич. Ni в конц. HNO_3 выпариванием р-ра почти досуха, растворением остатка в 1 *л* воды и 10-кратным разбавлением водой; для фотометрирования используют аликвотные порции этого р-ра, содержащие 0,005—0,1 *мг* Ni в 50 *мл*. Стандартная ошибка 5,4%. Продолжительность определения V и Ni ~ 15 мин. При <0,5% V, <0,05% Ni и ~ 10 *мг* навески золы применяют спектрографич. метод. Н. Туркевич

4343. Полярографическое определение катионов тяжелых металлов в винах. Бонастр, Пуэнто (Dosage polarographique des cations lourds dans les vins. Bonastre J., Pointeau R.), Chim. analyt., 1957, 39, № 5, 193—196 (франц.)

При определении Pb, Zn и Cu 10—20 *мл* вина выпаривают досуха в кварцевом тигле и остаток прокаливают при <500° до получения чисто-белой золы, которую охлаждают и растворяют в 1—2 *мл* конц. HCl. Полученный р-р выпаривают досуха, растворяют в нескольких *мл* кипящей воды, вливают в цитратный буферный р-р (5 *мл* 1 н. р-ра цитрата аммония + 10 *мл* воды), доведенный прибавлением NH_4OH до pH 9,5 и очищенный от катионов тяжелых металлов экстрагированием дитизонатов этих металлов хлороформом, и экстрагируют Pb, Zn и Cu двумя порциями (по 10 *мл*) свежеприготовленного р-ра дитизона в $CHCl_3$ (100 *мг/л*); Sn, Al и Fe в этих условиях не экстрагируются. Водн. фазу отбрасывают, а органич. фазу обрабатывают 10 *мл* 0,5 н. HCl; Pb и Zn переходят в водн. фазу, а Cu остается в органич. фазе. Водн. фазу выпаривают досуха, остаток растворяют в 5 *мл* фонового электролита, 0,1 *M* по CH_3COONH_4, 0,03 *M* по NH_4SCN и доведенного прибавлением CH_3COOH до pH 4,6 и полярографируют. $E_{1/2}$ для Pb и Zn в этом электролите равен соответственно 0,46 и 1,046 *в* (н.к.э); волны Pb и Zn очень четки и не накладываются друг на друга. Cu полярографируют отдельно в 5 *мл* 2-го фонового электролита (3 *мл* 0,1 н. р-ра комплексона III + 2 *мл* 0,1 н. Na_2CO_3; pH 8). $E_{1/2}$ для Cu в этом электролите равен — 0,40 *в* (н.к.э). При определении Mn золу из 10 *мл* вина растворяют в HCl, выпаривают досуха и остаток растворяют в 3-м фоновом электролите (pH 11,5), 0,3 *M* по KCN, 0,1 *M* по лимонной к-те и 5 *M* по NH_4OH и содержащем 5 капель 0,05%-ного р-ра желатины на 1 *л*, и полярографируют. $E_{1/2}$ для Mn в этом электролите равен −1,36 *в* (н.к.э.). Во всех трех фоновых электролитах высоты волн строго пропорциональны конц-иям растворенных в них катионов. При конц-ии катионов в вине <10^{-6} *моль/л* применяют метод добавок. При строгом выполнении указанных условий высоты волн лежат обычно в пределах 20—50 *мм* и ошибка определений составляет ⩽ 5%. А. Горюнова

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *Н. А. Фукс*

4344. Завышенные результаты при определении метоксильных групп в смесях, содержащих многоатомные спирты. Рудлофф (High results in methoxyl determinations on mixtures containing polyhydric alcohols. Rudloff E. von), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 3, 294—295 (англ.)

Изучены причины завышения результатов, наблюдаемого при определении метоксильных групп в смесях, содержащих многоатомные спирты. Установлено, что при применении ранее описанного способа определения (Hoffman D. O., Wolfrom M. L., Analyt. Chem., 1947, 19, 225), модифицированного путем замены носителя N_2 на CO_2, определение алкоксильных групп может дать точные результаты лишь в присутствии многоатомных спиртов, содержащих OH-группы в положении 1,2; последние количественно удаляются окислением перйодатно-перманганатным реактивом (РЖХим, 1956, 50634, 68783). Другие многоатомные спирты и их алкиловые эфиры, образующие свободные спирты при р-ции с HJ, ведут к завышенным результатам. Т. Леви

4345. К изучению реакции Кьельдаля. IV. Швааб, Нёйвирт (Zur Kenntnis der Kjeldal-Reaktion. IV. Schwab Georg-Maria, Neuwirth Otto), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 3, 288—291 (нем.)

После кратковременной (15 мин.) кьельдализации (K) анилина (I) в конц. H_2SO_4 при 300° из реакционной смеси выделена сульфаниловая к-та (II), идентифицированная по ИК-спектру поглощения, форме кристаллов и аналитич. р-циям. Добавление небольших кол-в продуктов кратковременной K I к смеси нафталина (III) с конц. H_2SO_4 при 300° вызывает значительное повышение скорости его окисления. Каталитич. действие продуктов неполной K I на окисление III обусловливается присутствием в них II. Добавление соответствующего кол-ва чистой II вызывает такой же эффект. Остаток после полной K, не содержащий II, каталитич. действием не обладает. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 46814. А. Немодрук

4346. Аналитические методы определения карбоксильных групп в полиэфирах. Фийолка, Ленц, Рунге (Analytische Untersuchungsmethoden für Polyester Carboxylgruppenbestimmung. Fijolka P., Lenz I., Runge F.), Makromolek. Chem., 1957, 23, № 1, 60—70 (нем.; рез. англ.)

Для определения мол. веса линейных полиэфиров, образующихся при конденсации оксикислот или при взаимодействии дикарбоновых к-т с 2-атомными спиртами, использован метод непосредственного электрометрич. титрования с применением алкоголята Na. Такое видоизменение обычного метода приводит к спи-

жению скорости расщепления, возможности проводить титрование в безводн. среде и к более точному определению конца титрования. Исследованы эфиры непредельных и предельных к-т (малеиновой, фумаровой, янтарной и адипиновой) и этиленгликоля или гександиола. В отдельных случаях, напр. для эфира малеиновой к-ты, возможно определение еще непрореагировавшей к-ты; кроме того, обе карбоксильные группы этой к-ты имеют различную кислотность. Спец. опытами показано, что в процессе титрования не происходит расщепления сложноэфирной цепи. Результаты потенциометрич. титрования были проверены титрованием в присутствии индикатора (смесь тимолового синего и фенолфталеина), а также метоксилированием с последующим определением метоксильной группы. Средние данные хорошо согласуются между собой, причем наиболее точным методом следует признать потенциометрич. титрование. Определение содержания карбоксильных групп до 0,15%, что соответствует мол. в. 30 000, еще вполне удовлетворительно.

Н. Мотовилова

4347. Спектрофотометрическое титрование олефинов при помощи электрически генерируемого брома. Миллер, Де-Форд (Spectrophotometric titration of olefins with electrically generated bromine. Miller John W., DeFord Donald D.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 4, Part 1, 475—479 (англ.)

Спектрофотометрич. титрование олефинов (I) при помощи электрически генерируемого Br_2 выполняют в смеси лед. $CH_3COOH = CH_3OH$ (3 : 1), содержащей небольшое кол-во KBr, HCl и $HgCl_2$ ($HgCl_2$ является катализатором, дающим возможность прямого титрования). 646 *мл* лед. CH_3COOH смешивают с 256 *мл* CH_3OH 16 *мл* конц. HCl и 30 *мл* 40%-ного р-ра KBr; $HgCl_2$ употребляют в виде 15%-ного р-ра в CH_3OH. Измерение оптич. плотности ведут при 360 *мμ*. В качестве анода применяют Pt-фольгу, катода — Pt-проволоку; катодное пространство заполняют 1 н. р-ром HCl. Конечную точку титрования определяют экстраполяцией двух линейных участков кривой титрования до точки пересечения. Кол-во генерируемого Br_2 (*мг*) вычисляют по ур-нию: $x = t \cdot i \cdot 79{,}916/96{,}5$, где t — время (в сек.), i — сила тока (в *а*). Приведены результаты кулометрич. титрования 13 I различных типов; при навесках 3,4—11 *мг* воспроизводимость результатов ~ 2%.

Т. Леви

4348. Полярографическое определение бромоформа в лекарствах. Волкова, Иха (Polarografické stanovení bromoformu v lécích. Volková Věra, Icha František), Českosl. farmac., 1957, 6, № 3, 141—145 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

При восстановлении бромоформа (I) в водно-спиртовых р-рах на капельном Hg-электроде при pH>4 наблюдаются 2 восстановительные волны, соответствующие образованию CH_2Br_2 и CH_3Br. Определение I в лекарствах основано на методе стандартных добавок, так как зависимость высоты волн от конц-ии I является линейной. Пропускание через р-ры I азота с целью удаления O_2 ведет к сильному улетучиванию I, вследствие чего определение ведут в присутствии Na_2SO_3 (II). При анализе лекарств, не содержащих сахара, вводят в 2 мерные колбы на 10 *мл* по 2,5 *мл* 0,4 *M* NaBr, по 0,25 *мл* свежеприготовленного насыщ. р-ра II и по 0,5—1,0 *мл* пробы. Затем к 1-й колбе прибавляют 0,5—1,0 *мл* спирт. стандартного р-ра I (80 *мг* I в 25 *мл* 96%-ного спирта), ко 2-й — такое же кол-во чистого спирта и дополняют обе колбы водой до метки. Р-ры оставляют на 5—10 мин. для связывания O_2 и полярографируют.

Н. Туркевич

4349. Диизоцианаты как реактив для характеристики спиртов. Сумма, Джанк (Diisocyanates in the characterization of alcohols. Summa Angelo F., Jannke Paul J.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 6, 363—366 (англ.)

Метод основан на р-ции спиртов и 2,4-толуолдиизоцианата (I) и дифенилметан-4,4'-диизоцианата (II) и идентификации спиртов по т-рам плавления полученных диуретанов. Для высших спиртов и фенолов применялось нагревание на кипящей водяной бане в течение 15 мин. в присутствии 1—2 капель катализаторов — триэтиламина или пиридина. Для остальных спиртов р-ция идет на холоду с выделением тепла. Полученное метильное производное, перекристаллизованное из метанола, имело т-ру плавления для I 177°, для II 190° (здесь и далее т-ры плавления приведены с точностью 0,5—1°). Диуретаны, полученные с I, перекристаллизовывались из этанола и имели следующую т-ру плавления: этил- 114°, *н*-пропил- 109°, изопропил- 118°, *н*-бутил- 77°, *трет*-бутил- 208°, *н*-амил- 86°, изоамил- 81°, коричный 117°, бензил- 102°, гераниол- 89°, ментол- 174—179°, борнеол- 217—220°, холестерин- 184—187°, линалоол- 228—232°, фенил- 144°, хлорбутанол-189—194°, тимол- 190°, карвакрол- 159°. Начиная с гераниола, применялось нагревание (кроме линалоола), фенил- и хлорбутанолпроизводные получались с катализатором пиридином, остальные, начиная с гераниола, с катализатором триэтиламином. Диуретаны, полученные со II, перекристаллизовывались из этанола или из смеси этанола с лигроином или этиленхлоридом. Полученные соединения имели т-ру плавления: этил- 135°, *н*-пропил- 118°, изопропил- 153°, *н*-бутил- 121°, *трет*-бутил- 275°, *н*-амил- 111°, изоамил- 105°, коричный- 169°, бензил- 197°; остальные спирты (см. выше для I) не дали производных при нагревании в присутствии катализаторов. Полученные диуретаны титровались 0,1 н. р-ром метилата K в смеси бензол-метанол с индикатором *о*-нитроанилином. Полученные значения эквивалента в пределах ошибок опыта совпадают с вычисленными.

Д. Васкевич

4350. Одновременное открытие, идентификация и определение вторичных и третичных спиртов в микромасштабе. Юречек, Хладек, Хладкова, Соучек, Српова (Současný důkaz, identifikace a stanovení sekundárních a terciárních alkoholů v mikroměřítku. Jureček Miroslav, Chládek Oldřich, Chládková Růžena, Souček Milan, Srpová Blanka). Chem. listy, 1957, 51, № 3, 448—451 (чешск.)

Исследуемый спирт реактивом Лукаса (конц. HCl, уд. в. 1,19, или р-р 136 *г* безводн. $ZnCl_2$ в 105 *г* конц. HCl) переводят в соответствующий хлористый алкил, который после выделения при помощи тиомочевины (I) превращают в растворимый хлористый алкилтиуроний. Последний после нейтр-ции CH_3COONa действием 3,5-динитробензоата Na (II) переводят в нерастворимый алкилтиуроний-3,5-динитробензоат. В этой соли после ее перекристаллизации из C_2H_5OH определяют ее нитрогруппы титрованием избытка ~ 0,4 н. р-ра $TiCl_3$ 0,05 н. р-ром $NH_4Fe(SO_4)_2$ с применением NH_4SCN. Требуется глухой опыт. Одновременно определяют т. пл. препарата. При взаимодействии хлористых алкилов с I или II целесообразно прибавление KJ. Для пентанола-(3), 2,3-диметилпентанола-(3), циклогексанола и трифенилкарбинола метод непригоден.

Karel Kámek

4351. Количественное определение спиртов методом дегидратации. Петрова Л. Н., Новикова Е. Н. Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 3, 411—414 (рез. англ.)

Разработан метод определения некоторых спиртов, основанный на способности их к дегидратации в р-ре толуола в присутствии толуолсульфокислоты (I) в качестве катализатора с колич. выделением воды, титруемой реактивом Фишера. В колбочку емк. 50 *мл*, соединенную с помощью шлифа с обратным холодиль-

ником, помещают 0,02—0,045 *г* I, приливают 10 *мл* р-ра анализируемого спирта (II) (1—1,2 *г* II растворяют в толуоле) и кипятят в течение 5 мин. По окончании р-ции охлаждают, холодильник смывают 5 *мл* сухого метилового спирта и титруют реактивом Фишера. Проводят также холостое титрование. В отдельной пробе определяют влажность II. Предложенный метод пригоден для определения третичных спиртов (линалоол, терпинеол, цедрол, диметилфенилкарбинол, триметилкарбинол) и легко дегидратирующихся вторичных (4-окси-3-метоксифенилэтилкарбинол, метилфенилкарбинол) и первичных (гераниол, коричный спирт) в присутствии стойких (предельных) первичных и вторичных спиртов. А. Немодрук

4352. **Потенциометрическое определение фторированных спиртов в водных и неводных системах. Робертс, Мак-Би, Хатавей** (The potentiometric titration of fluorinated alcohols in aqueous and nonaqueous systems. Roberts C. W., McBee E. T., Hathaway C. E.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1369—1370 (англ.)

Для изучения распределения изомеров при р-ции расщепления фторированных эпоксидных смол необходим метод, при помощи которого можно было бы быстро определить положение OH-группы по отношению к перфторалкиловой группе в спирте, содержащем 2 функциональные группы. По мере передвижения атомов F в фторированных спиртах к концу углеводородной цепи константы ионизации значительно снижаются. Проведены опыты по определению p*K* 3-амино-1,1,1-трифтор-2-пропанола и 3-диэтиламино-1,1,1-трифтор-2-пропанола в водн. р-ре. Диэтиламиноспирт менее кислотен, чем незамещ. аминоспирт. Определение p*K* в водн. р-ре позволит установить положение группы OH в чистом соединении, но при анализе смесей изомеров с подобными физ. свойствами необходим потенциометрич. метод, дающий резкую точку эквивалентности только для более кислого спирта. Кислотность фенола значительно увеличивается при смешивании с карбоновой к-той в р-ре бутиламина, что дает возможность получения резкой точки эквивалентности. Применение этого метода к фторированным спиртам позволяет провести колич. анализ системы с соседними перфторалкиловыми и карбинольными группами при отсутствии других фторированных структурных изомеров. М. Пасманик

4353. **Применение метода термической диффузии для выделения алифатических спиртов и жирных кислот из их смесей. Блессин, Кречмер, Уиб** (Application of thermal diffusion to separation of aliphatic alcohols and fatty acids from their mixtures. Blessin C. W., Kretschmer C. B., Wiebe Richard), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 3, 408—409 (англ.)

При попытках разделить бинарные смеси низших алифатич. спиртов методом диффузии (РЖХим, 1956, 39008) наилучшие результаты получены для смеси CH_3OH и *трет*-C_4H_9OH (1 : 1); степень разделения составила 15%. Разделения смесей *н*-C_3H_7OH — *изо*-C_3H_7OH и *н*-C_3H_7OH — *трет*-C_4H_9OH, а также всех тройных смесей не достигнуто. При опытах с жирными к-тами также не получено удовлетворительных результатов. Неприменимость метода термич. диффузии для разделения спиртов и жирных к-т объясняется наличием водородных связей, маскирующих существующие структурные различия указанных соединений. Т. Леви

4354. **Потенциометрическое определение меркаптанов в присутствии элементарной серы. Карчмер** (Potentiometric determination of mercaptans in presence of elemental sulfur. Karchmer J. H.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 3, 425—431 (англ.)

Потенциометрич. метод определения меркаптанов в бензине, дающий неудовлетворительные результаты в присутствии элементарной S, модифицирован путем употребления менее щел. р-рителя, в присутствии которого не образуются неорганич. полисульфиды. При молярном соотношении между S и определяемым соединением, меньшим 1 : 1, в качестве р-рителя можно употреблять смесь, полученную добавлением к р-ру 13,7 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в 20 *мл* воды 400 *мл* CH_3OH и 400 *мл* *изо*-C_3H_7OH и разбавленную бензолом до 1 *л*. При большем содержании S в качестве р-рителя рекомендуется употреблять смесь, полученную разбавлением р-ра 13,7 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и 6 *мл* лед. CH_3COOH в 500 *мл* CH_3OH до 1 *л* при помощи C_6H_6. Показано, что при р-ции между S и меркаптаном образуется ион моноалкилдисульфида $(RSS)^-$, разлагающийся при стоянии с образованием S^{2-}; при избытке S образуются неорганич. сульфиды. Т. Леви

4355. **Электрофорез на бумаге альдегидов и кетонов в присутствии бисульфита. Теандер** (Paper ionophoresis of aldehydes and ketones in the presence of hydrogen sulphite. Theander Olof), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 4, 717—723 (англ.)

Используя способность альдегидов и кетонов превращаться в присутствии бисульфита (I) в оксисульфоновые к-ты, автор разработал простой метод разделения таких соединений с помощью электрофореза на бумаге. Электролит готовится добавлением в р-р I соответствующего буфера и доведением pH до нужного значения. Пятна после разделения получаются круглыми и резко очерченными. Изменением конц-ии I и pH можно изменять степень разделения компонентов; повышение т-ры мало сказывается на разделении. Л. Дмитренко

4356. **Определение следов кетона в карбиноле методом дифференциального анализа в инфракрасной области. Уошберн, Шеске** (Determination of traces of ketone in a carbinol by differential infrared analysis. Washburn W. H., Scheske F. A.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 3, 346—347 (англ.)

Для оценки содержания этилхлорвинилкетона, присутствующего в β-хлорвинилэтилкарбиноле (плацидил), применен метод дифференциального ИК-анализа. Применяли 2-лучевой спектрофотометр Перкина — Эльмера. Стандартный 25%-ный р-р плацидила вносили в 2 кюветы (0,5 *мм*) из NaCl и сканировали при ширине щели 0,165 *мм* и длине волны 5,93 μ, а затем при 5,6—6,1 μ. В одну из кювет вводили исследуемый 25%-ный р-р и сканировали от 5,6 до 6,1 μ, меняли р-ры (но не кюветы) и вновь сканировали. Затем измеряли общее поглощение при 5,93 μ и оценивали содержание кетона по калибровочной кривой. При содержании 0,1% кетона воспроизводимость результатов составляла ±0,01%. Т. Леви

4357. **Церато-хроматная оксидиметрия. Часть II. Определение муравьиной и щавелевой кислот при совместном присутствии. Шарма** (Cerate-chromate oxidimetry. Part II. Estimation of formic and oxalic acids in their mixtures. Sharma N. N.), Z. analyt. Chem., 1957, **157**, № 2, 110—113 (англ.)

Метод основан на различном поведении $H_2C_2O_4$ (I) и HCOOH (II) по отношению к хромат-цератной смеси. I окисляется $Ce(SO_4)_2$ до CO_2 и H_2O в среде разб. H_2SO_4 при непродолжительном нагревании (∼ 5 мин.) в колбе с обратным холодильником; II не реагирует при этих условиях, но количественно окисляется до указанных выше продуктов при длительном нагревании (50—80 мин.) в среде конц. H_2SO_4 в присутствии нескольких капель 1%-ного р-ра $KCr(SO_4)_2$ (I также окисляется при этих условиях). Для определения I и II при их совместном присутствии определяют сначала конц-ию I, затем сумму I + II и по разности находят конц-ию II. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 63819. А. Зозуля

4358. Анализ хлорангидрида ацетилсалициловой кислоты. Литвиненко Л. М., Поляков В. П., Греков А. П., Чернецкая А. М., Мед. пром-сть СССР, 1957, № 4, 42—43

Метод состоит в смешении р-ра хлорангидрида ацетилсалициловой к-ты (I) в C_6H_6 с бензольным р-ром $C_6H_5NH_2$; кол-во $C_6H_5NH_2$ в $\sim$3 раза (в мол. отношении) превышает кол-во I. Избыток $C_6H_5NH_2$ оттитровывают р-ром $NaNO_2$ потенциометрически с индикаторным Pt-электродом. Присутствие в анализируемой смеси N-фениламида ацетилсалициловой к-ты не мешает. Метод проверен на ряде хлорангидридов; погрешность определения не превышает 1%; анализ продолжается $\leqslant$ 30 мин. Т. Леви

4359. Количественное определение четвертичных аммонийных соединений с длинной цепью. Нёй (Die quantitative Bestimmung langkettiger quartärer Ammonium-Verbindungen. Neu R.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 7, 503—505 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Метод основан на том, что катионные галоидсодержащие детергенты количественно осаждаются р-ром $NaClO_4$, избыток которого титруется $AgNO_3$ при индикаторе $KBrO_3$. По содержанию галоида вычисляют мол. вес в-ва. Новый метод обладает следующими преимуществами: 1) прямое объемное определение аниона; при этом мешающий катион осаждается в виде труднорастворимого в-ва; 2) быстрота и дешевизна по сравнению с титрованием р-ром $HClO_4$ в уксусной к-те или диоксане; 3) применимость метода ко всем четвертичным аммонийным соединениям с длинной цепью. Содержание воды в них должно быть известно или предварительно определено. Найденные этим методом мол. веса в четвертичных аммонийных соединениях с длинной цепью удовлетворительно совпали с вычисленными. А. Бамдас

4360. Определение ε-капролактама при помощи йодовисмутита калия. Франц, Книжек (Stanovení ε-kaprolaktamu jodovizmutitanem daselným. Franc Jaroslav, Knížek Jaroslav), Chem. listy, 1957, 51, № 1, 72—75 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 4, 1253—1256 (нем.; рез. русск.)

Авторами разработан метод определения ε-капролактама (I), который можно применить также для определения метил-ε-капролактама (II) или для определения I в присутствии ε-аминокапроновой к-ты (III) и т. п. Метод заключается в осаждении йодовисмутитом калия (IV) и титровании избытка висмута комплексоном III (V). Авторами исследовано влияние конц-ии, времени и т-ры на воспроизводимость метода и определены оптим. условия работы при определении I. К 0,15—1,5 *г* I прибавляют 50 *мл* воды, 25 *мл* 0,25 *М* IV и 10 *мл* конц. HCl и разбавляют до 100 *мл*. Р-р выдерживают $\sim$3 часа при 20 ± 0,1°, выделившийся осадок I + IV отфильтровывают, 10 *мл* фильтрата после прибавления 10 *мл* ацетатного буфера (pH 4,5), 2 *мл* 0,1 н. $Na_2S_2O_3$ и 10 *мл* воды титруют V до обесцвечения. Переход окраски улучшают добавкой 3 *мл* 20%-ного р-ра KJ. При описанных условиях результаты оказываются вполне удовлетворительными. Необходимо поддерживать т-ру в течение осаждения с точностью до ±0,1°. Для запасного р-ра IV, который вообще очень стабилен, надо построить калибровочную кривую, показывающую зависимость между потреблением V и конц-ией I. Авторами рассчитаны для этого метода стандартное отклонение для одного определения ±0,95% и максим. погрешность ±2,00%. Состав осадка IV с I, который выделяется в форме рубиново-красных кристалликов гексагональной сингонии, отвечает ф-ле $[(C_6H_{11}NO)H]_2BiJ_4$. Miloslav Kolinský

4361. Колориметрическое определение малых количеств тиофена в бензоле. Такэути, Сиба (ベンゼン中の微量チオフェンの比色定量について。武内次夫, 柴弘）, コールタール, Кору тару, Coal Tar, 1957, 9, № 1, 5—7 (японск.)

Р-ры нужной конц-ии готовились разбавлением бензолом (I) 2%-ного р-ра тиофена (II) в I. Для приготовления р-ра сернокислого изатина (р-р А) к 1000 *мл* H_2SO_4 (d_4^{20} = 1,84) добавлялось 100 *мг* изатина и 100 *мг* $Fe_2(SO_4)_3$; р-р энергично встряхивался; после недельного стояния при $\sim$ 20° $Fe_2(SO_4)_3$ полностью растворялся. Конц-ии р-ров измерялись с помощью спектрофотометра при длинах волн 530, 540 и 550 *мμ*. При конц-ии II 0,02—0,002 вес.% проба готовилась добавлением к 20 *мл* р-ра А 1 *мл* испытуемого р-ра; после энергичного встряхивания 2 мин. и отстаивания 30 мин. получался однородный р-р. Пробы с содержанием II 0,0020—0,0002 готовились добавлением к 10 *мл* р-ра А 4 *мл* испытуемого р-ра; при содержании II 0,00020—0,00002 вес.% к 2,5 *мл* р-ра А добавлялось 10 *мл* р-ра II; в этих двух случаях р-р после стояния расслаивался. В качестве эталонного р-ра применялся чистый I, обработанный тем же способом, что и проба. В пределах 0,020—0,00002% р-ры I в I подчиняются закону Бера. Максим. чувствительность наблюдалась при длине волны 530 *мμ*. Ю. Ермаков

4362. Количественная хроматография на бумаге фенолов и ее применение в аналитической химии фенопластов. Гудечек, Беранова (Quantitative Papierchromatografie der Phenole und ihre Anwendung in der analytischen Chemie der Phenoplaste. Hudeček S., Beranova Dana), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 3, 88—90 (нем.)

Методом хроматографии на бумаге (ватман № 1) выполнено колич. определение фенола (I) и *о*-крезола (II) в смеси и свободного I в новолаках и резолах. Бумагу предварительно (в течение 4 суток) выдерживали в парах воды в закрытой камере. Хроматограммы проявляли между горизонтально установленными стеклянными пластинками; в качестве проявителя употребляли смесь 21 *мл* циклогексана, 9 *мл* $CHCl_3$ и 0,6 *мл* C_2H_5OH. Анализируемые в-ва употребляли в форме р-ров в C_2H_5OH. Расстояние между уровнем элюента и бумагой должно составлять $\geqslant$ 45 *мм*. Для обнаружения пятен применяли р-р диазотированного *п*-нитроанилина. Для колич. оценки употребляли хроматограммы стандартных р-ров. При определении I и II в смеси относительная погрешность определения составляет ±4,3% и ±3,95% соответственно. Т. Леви

4363. Фотометрическое ультрамикроопределение фенола в воздухе. Брейверман, Хоххейзер, Джекобс (Colorimetric ultramicro determination of phenol in air. Braverman M. M., Hochheiser Seymour, Jacobs Morris B.), Amer. Industr. Hyg. Assac. Quart., 1957, 18, № 2, 132—134 (англ.)

Метод основан на р-ции фенола с *п*-аминодиметиланилином в щел. среде. Исследуемый воздух пропускают со скоростью 2,8 *л/мин* через 45 *мл* 0,5%-ного р-ра $NaHCO_3$. Р-р переносят в делительную воронку, прибавляют 4 капли реактива и затем 0,1%-ный р-р гипохлорита Ca до перехода розовой окраски в голубую или бесцветную. Оставляют стоять 5 мин. и экстрагируют 10 *мл* хлороформа. Хлороформенный слой фильтруют через плотный комок ваты в маленькую кювету, которую оставляют в покое на 30 мин. Измеряют оптич. плотность при 600 *мμ*. Содержание фенола находят по калибровочной кривой (0—7 γ фенола). Обязательно ставят холостой опыт. В пределах 0—7 γ фенола наблюдается линейная зависимость оптич. плотности р-ров от конц-ии. Чувствительность метода 1 : 10^9. Для приготовления реактива смешивают 50 *мл* конц. H_2SO_4 с 30 *мл* воды; после охлаждения прибавляют 20 *г* *п*-аминодиметиланилина и встряхивают до полно-

го растворения, доводят объем до 100 *мл*. 20 *мл* полученного р-ра разбавляют водой до 100 *мл*. Анализ выполняют с разб. р-ром реактива. Д. Васкевич

4364. Новый йодометрический метод определения гидрохинона. Шулек, Бургер (Új jodometriás eljárás hidrochinon meghatározására. Schulek Elemér, Burger Kálmán), Acta pharmac. hung., 1957, 27, № 1-2, 5—7 (венг.; рез. нем.)

В колбу с пришлифованной пробкой берут навеску водн. р-ра гидрохинона (I) 3—10 *мг* и доводят до объема 30—40 *мл*. По каплям прибавляют бромной воды до желтоватой окраски р-ра. Колбу встряхивают, через 1/2 мин. быстро приливают 5 *мл* 5%-ного р-ра фенола (II), сильно встряхивают, прибавляют ~ 0,20 *г* KJ и подкисляют 5 *мл* 20%-ной HCl. Через 15—20 мин. титруют 0,01 н. $Na_2S_2O_3$, 1 *мл* которого соответствует 0,5505 *мг* I. Точность ±1%. Определение можно производить в присутствии таких восстановителей, которые бромом не переводятся в соединения, окисляющие йод (сульфиты, сульфиды, тиосульфаты и др.). Метод пригоден для анализа разложенного продукта. При этом до бромирования делают йодометрич. измерение (это указывает на содержание хинона), а дальше, как указано выше. С некоторыми изменениями метод применим для определения хинона и I в хингидроне. И. Криштофори

4365. Поглощение альдегидной группой С—Н инфракрасной области спектра. *о*-Замещенные бензальдегиды. Пинхас (Infrared absorption of aldehydic C—H group. Ortho-substituted benzaldehydes. Pinchas Shraga), Analyt. Chem., 1957, 29, № 3, 334—339 (англ.)

Для проверки предположения о влиянии водородной связи на частоту колебаний связи С—Н изучены спектры ИК-поглощения 16 замещ. бензальдегида, в частности 10 с заместителями в орто-положении. Установлено, что замещ. бензальдегиды, не содержащие водородных связей, поглощают в области 2720—2745 и 2812—2832 *см*$^{-1}$. Замещ. бензальдеиды, содержащие альдегидную группу с водородной связью, поглощают при 2747—2765 и 2860—2900 *см*$^{-1}$. Сделано предположение, что полоса поглощения при 2820 *см*$^{-1}$ представляет собой комбинационную полосу, образовавшуюся за счет колебаний при 1380—1390 и 1455—1470 *см*$^{-1}$ (последняя полоса характерна для многих альдегидов). Увеличение частоты колебаний связи С—Н за счет водородной связи может быть использовано для обнаружения *о*-замещ. бензальдегидов. Т. Леви

4366. Редуктометрическое определение антрахинона при помощи сернокислой закиси ванадия. Матрка, Сагнер (Reduktometrické stanovení antrachinonu síranem vanadnatým. Matrka Miroslav, Ságner Zdeněk), Chem. listy, 1957, 51, № 1, 68—71 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 4, 1131—1134 (нем.; рез. русск.)

Количественное определение антрахинона (I) производится путем титрования 0,1 н. р-ром сернокислой закиси ванадия (II), восстанавливающей I до антрагидрохинона (III). 0,0005 моля I, растворенного при 50° в 70 *мл* лед. CH_3COOH, разводят 10 *мл* воды и титруют при 50° р-ром II в атмосфере N_2. За ходом титрования наблюдают потенциометрически. Примененное разбавление CH_3COOH обеспечивает лучшее растворение I и образующегося III. Метод быстрый и ошибка определения составляет ±0,3%. Метод можно использовать также в случае технич. I. Jiři Vaniček

4367. Фотометрическое определение *п*-аминобензойной кислоты в лекарственных препаратах в присутствии хлоргидрата новокаина. Сообщение 2. Рихтер (Photometrische Bestimmung von *p*-Aminobenzoesäure neben Novocainhydrochlorid in Arzneifertigwaren. 2. Mitt. Richter J.), Arzneimittel-Forsch., 1957, 7, № 3, 200—201 (нем.; рез. англ.)

Описанный ранее метод (сообщение 1, РЖХим, 1955, 37631) определения *п*-аминобензойной к-ты (I) видоизменен таким образом, чтобы влияние агента подщелачивания не изменялось во времени. 2 *мл* исследуемого р-ра, содержащего ~0,5% хлоргидрата новокаина (II), обрабатывают 5%-ным р-ром $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ (5 *мл*) и встряхивают, последовательно, с 20 и 10 *мл* $CHCl_3$ (по 30 сек.) Водн. фазу центрифугируют ~ 1 мин., отбирают 5 *мл* р-ра и смешивают с 5 *мл* 1 н. HCl и 5 *мл* 0,5%-ного р-ра $NaNO_2$. Через 2 мин. добавляют 10 *мл* 0,1%-ного р-ра тимола в 5%-ном р-ре NaOH, разбавляют до 100 *мл* и фотометрируют через ~2 мин. в 10-*мм* кювете фотометра Пульфриха с фильтром S 47. При анализе р-ров, содержащих >0,5% II, необходимо соответствующее разбавление. Описанным методом определяют ⩾2,5 *мг*% I в 0,5%-ных р-рах II. Т. Леви

4368. Йодхлорометрическое определение производных барбитуровой кислоты. Рапапорт Л. И. Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 3, 415—419 (рез. англ.)

Разработан йодхлорметрич. метод колич. определения барбитуратов, содержащих непредельные группировки (малил, эвипан натрия и фанодорм) и производных тиобарбитуровой к-ты (тиопентал натрия) в смеси с карбонатом натрия. Применение данного метода дало возможность определить вышеуказанные препараты в смеси с другими барбитуратами (люминал, веронал), не реагирующими с солянокислым р-ром JCl. Резюме автора

4369. Анализ смесей толуол-2,4-диизоцианата и толуол-2,6-диизоцианата методом спектрофотометрии в инфракрасной области. Лорд (Infrared analysis of toluene-2,4-diisocyanate and toluene-2,6-diisocyanate mixtures. Lord S. S., Jr), Analyt. Chem., 1957, 29, № 4, Part 1, 497—499 (англ.)

Для анализа смесей толуол-2,4-диизоцианата (I) и толуол-2,6-диизоцианата (II) предложено 2 метода. 1. При анализе смесей, содержащих 5—95% I, пробу ~ 2 *г* разбавляют до 50 *мл* циклогексаном (III), вводят порцию р-ра в 0,2-*мм* кювету спектрофотометра, регистрируют спектр в интервале 11,5—13,5 μ, а затем спектр чистого III в том же интервале. Измеряют светопоглощение I при 12,35 μ и II при 12,8 μ (I_0 вычисляют по результатам, полученным для III). Содержание I или II (в %) вычисляют из ур-ния: $x = 5000\,A/abP$, где A — измеряемая величина светопоглощения, >95% I в смеси неразб. р-р пробы вводят в 0,1-*мм* кювету и регистрируют спектр в интервале 12,0—13,5 μ. Измеряют светопоглощение II при 12,70 μ, принимая за I_0 линию, полученную интерполяцией между двумя ветвями кривой светопоглощения; содержание II (в %) вычисляют из ур-ния $x = 100A/ab$. Для вычисления уд. поглощения пользуются соответствующими калибровочными кривыми. Воспроизводимость результатов 1-го метода ±0,8%, 2-го ±0,08%. Т. Леви

4370. Микроопределение толуолдиизоцианатов в атмосфере. Маркали (Microdetermination of toluenediisocyanates in atmosphere. Marcali Kalman), Analyt. Chem., 1957, 29, № 4, Part 1, 552—558 (англ.)

Метод основан на гидролизе толуолдиизоцианата (I) до соответствующего диамина, диазотировании последнего, сочетании его с N-1-нафтилэтилендиамином и фотометрировании окраски полученного р-ра при 550 *мμ*. Воздух просасывают через абсорбер с водн. р-ром 0,4 н. по CH_3COOH и HCl. Описанный метод применим для обнаружения 0,01 γ/*мл* толуол-2,4-диизоцианата. Возможно определение толуол-2,4-

диизоцианата в полевых условиях в течение 10—15 мин., с чувствительностью 0,02 γ/*мл*. В присутствии I можно определить 0,03 γ/*мл* 3,3′-диизоцианат-4,4′-диметилкарбанилида; для этой цели измеряют интенсивность желтой окраски (при 450 *м*μ), развивающейся после поглощения диметилкарбанилида водн. р-ром этилцеллосольва, содержащим $NaNO_2$ и H_3BO_3. Т. Леви

4371. Определение меламина в присутствии гуанидина. Энгелбрект, Мозли, Донаху, Ролингсон (Estimation of melamine in presence of guanidine. Engelbrecht R. M., Moseley H. E., Donahoo W. P., Rolingson W. R.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 4, Part 1, 579—580 (англ.)

Для определения меламина (I) в присутствии гуанидина (II) предложены 3 метода. 1. Осаждают I в форме пикрата в присутствии II при контролируемой т-ре. К ~ 10 *г* пробы добавляют 150 *мл* воды, нагревают, фильтруют, р-р разбавляют до 250 *мл*. 10 *мл* порции добавляют к 15 *мл* воды и 25 *мл* лед. CH_3COOH. Нагревают почти до кипения, добавляют 150 *мл* насыщ. р-ра пикриновой к-ты (III) нагревают до кипения, фильтруют, осадок промывают холодной водой и 10 *мл* эфира, сушат 1 час при 105° и взвешивают. При расчете учитывают, что растворимость пикрата в воде составляет 0,00055 *г* на 100 *мл* воды. 2. Удаляют II до осаждения пикрата I. pH аликвотной порции устанавливают на уровне 10,5—11,0 (NH_4OH), вводят ~ 20 *мл* насыщ. р-ра III, через 20 мин. фильтруют, фильтрат смешивают с равным объемом лед. CH_3COOH, нагревают до кипения и далее ведут определение, как указано выше. 3. Удаляют I экстракцией р-ром NaOH, добавляемым до 10%-ной конц-ии в р-ре. Фильтрат выдерживают 3—4 часа при 5°, фильтруют, осадок сушат 1 час при 105°. При расчете учитывают, что растворимость I в 10%-ном р-ре NaOH составляет 0,106 *г* на 100 *мл* р-ра. Метод 2 требует наименьшей затраты времени, метод 3 применим для анализа проб, непригодных для фильтрования после обработки горячей водой. Т. Леви

4372. Изучение и применение реакции аммиака с пиридином и пиразолоном. Лир, Меллон (Ammonia-pyridine-pyrazolone reaction. Further study and application. Lear J. B., Mellon M. G.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 2, 293—295 (англ.)

С целью выяснения механизма р-ции определены миним. кол-ва реактивов, необходимые для протекания р-ции до конца, а также изучено влияние заместителей в пиридиновом кольце и замены пиразолона другими ароматич. аминами (2-нафтиламин-6,8-дисульфокислота, 2-аминонафтол-7-сульфокислота, 1-нафтиламин, бензидин, дибензиламин, 2,4-диаминоанизол, 1-фенилендиамин, аллоксантин и фенилгидразин). Установлена недостаточность полученных данных для выяснения механизма р-ции. Показана возможность применения указанонй р-ции для определения N в стали. Недостатками метода являются необходимость ежедневного приготовления реактива и необходимость экстрагирования четыреххлористым углеродом. Точность определения не уступает точности других методов. М. Пасманик

4373. Деривативная полярография углеводов. Гидразоны альдопентоз. Хас, Линч (Derivative polarography of carbohydrates. The aldopentose hydrazones. Haas John W., Jr, Lynch Cesilc), Analyt. Chem., 1957, 29, № 4, Part 1, 479—481 (англ.)

Анализируемый р-р, содержащий альдопентозы ($1\cdot10^{-3}-2\cdot10^{-2}$ *M*), добавляют к забуференному до pH 2,3 р-ру $N_2H_4\cdot H_2SO_4$; при полярографировании ток восстановления гидразонов альдопентоз пропорционален их конц-ии; i_k/C имеет различное значение в зависимости от гидразона. Изучение вели с полярографом Сарджента, модель 21, с использованием Н-образной ячейки; через р-ры пропускали N_2. Индиферентный электролит содержал 0,0528 *M* Na_2HPO_4 и 0,1 *M* $N_2H_4\cdot H_2SO_4$. Для всех альдопентоз $E_{1/2}$ одинаков и зависит от pH. Получены отчетливые и воспроизводимые полярографич. кривые; при анализе смесей 2 сахаров применяли дифференциальный метод. При определении индивидуальных сахаров погрешность < 2%, при анализе бинарных смесей 2—10%. Т. Леви

4374. Новый реактив для обнаружения пятен сахаров на бумажных хроматограммах. Боренфрёйнд, Дише (A new spray for spotting of sugars on paper chromatograms. Borenfreund Ellen, Dische Zacharias), Arch. Biochem. and Biophys., 1957, 67, № 1, 239—240 (англ.)

Модифицированная р-ция сахаров (С) с флороглюцином (в HCl) применена для обнаружения пятен С при распределительной хроматографии на бумаге. Указанный реактив дает возможность отличать триозы, тетрозы и пентозы от высших С, а также отличать альдо- и кетоформы от С с 3, 4 и 5 атомами углерода. Хроматограммы получают в нисходящем потоке на бумаге ватман № 1; в качестве р-рителя употребляют смесь *н*-C_4H_9OH-CH_3COOH-H_2O (40 : 10 : 50). После сушки (18 час.) хроматограммы опрыскивают смесью 25 *мл* лед. CH_3COOH с 1 *мл* HCl и 2,5 *мл* 5%-ного р-ра флороглюцина в C_2H_5OH и снова сушат сначала при 18—20°, а затем 2 мин. при 90°. Альдопентозы дают пурпурные пятна, кетопентозы темно-зеленые, кетогексозы желто-коричневые, метилпентозы желтые, гептулозы зеленые, диоксиацетон зеленовато-желтые, глицериловый альдегид и альдотетрозы фиолетовые, кетотетрозы красновато-коричневые. Дальнейшую идентификацию осуществляют наблюдением в УФ-свете. Т. Леви

4375. Открытие и разделение многоатомных спиртов, превращающихся при окислении в моносахариды и присутствующих в растительных экстрактах. Штейнер, Мас (Nachweis und Trennung von Zuckeralkoholen in Pflanzenpreßsäften. Steiner Maximilian, Maas Elizabeth), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 4, 90—91 (нем.)

Многоатомные спирты, превращающиеся при окислении в моносахариды (МС), разделяют методом хроматографии на бумаге Шлейхер-Шюлль № 2043 в восходящем потоке с применением в качестве р-рителя смеси C_4H_9OH—C_2H_5OH—H_2O (40 : 11 : 19). Члены гомологич. ряда обнаруживают опрыскиванием высушенной хроматограммы ранее описанным реактивом (40 *мг* бромкрезолового пурпурного + 100 *мл* 95%-ного CH_3OH + 100 *мг* H_3BO_3, 7,5 *мл* 1%-ного $Na_2B_4O_7$). R_f для тетрита, пентита, гексита и гептита соответственно равен 0,38, 0,31, 0,24 и 0,19 (±0,02). Стериоизомеры МС разделяют в форме боратных комплексов методом электрофореза на бумаге; в качестве электролита используют буферный р-р: 1 ч. 0,2 *M* H_3BO_3 + 1 ч. 0,2 *M* NaOH (pH 9,5). После испарения ацетона полосы бумаги погружают в кипящую воду, обрабатывают 30 мин. р-ром $Na_2S_2O_3$ (3 *г* $Na_2S_2O_3$ + 1,5 *г* Na_2SO_3 + 100 *мл* воды), промывают и сушат при 30° Скорость перемещения стериоизомеров МС изменяется в следующей последовательности: дульцит > манний > сорбит, арабит > адонит. Открываемый минимум ~ 10 γ МС. Метод применим для анализа соков, полученных прессованием, а также водн. вытяжек из свежих и сухих растительных материалов. Т. Леви

4376. О реактиве Вайса для определения йодного числа жиров. Беллуччи, Де-Гори (Sul reattivo Wijs per determinare il numero di iodio nei grassi. Bellucci Italo, De Gori Roberto), Ann. chimica, 1957, 47, № 3, 299—305 (итал.)

Приготовление реактива Вайса (р-р JCl в уксусной к-те (I)) из JCl_3 (II) и J затруднительно, ввиду нестойкости II. В одной из продажных проб II авторы нашли 17% HJO_3. Рекомендуется смешивать 13 *г* хорошо измельченного J с 500 *мл* 99%-ной I и пропускать через полученную смесь ток промытого и сухого Cl_2 до почти полного растворения и значительного уменьшения интенсивности окрашивания р-ра. После 5—6 час. стояния р-р декантируют от нерастворившегося J (0,5—1 *г*), разбавляют I до 1 *л* и хранят в темном месте. На титрование 10 *мл* реактива расходуется 19,1 *мл* (вместо 20 *мл*) 0,1 н. арсенита. Н. Туркевич

4377. Полярографическое определение отдельных составных частей в смесях котарнин-наркотин и гидрастинин-гидрастин. Голубек, Волке (Polarographische Bestimmung der einzelnen Bestandteile in den Gemischen Kotarnin-Narkotin und Hydrastinin-Hydrastin. Holubek J., Volke J.), Pharmazie, 1957, 12, № 5, 261 (нем.)

Описан полярографич. метод определения в смесях котарнина (гидрастинина) (I) и наркотина (гидрастина) (II). Содержание I определяется непосредственно полярографически, сумма I и II — из высоты полярографич. ступени после окислительного расщепления с помощью HNO_3. РЖХим, 1957, 19731. Б. Шемякин

4378. Реактивы — осадители для калия как реактивы на алкалоиды. Розенталер, Люди-Тенгер (Kaliumfällungsmittel als Alkaloidreagentien. Rosenthaler L., Lüdy-Tenger F.), Pharmac. acta helv., 1957, 32, № 1, 35—46 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Изучена пригодность реактивов, применяемых для осаждения K (хромат $Na\text{-}UO_2$, ферроцианид Na-Ca, дипикриламинат Na, $HClO_4$, нитрат Ag-Na-Co, флавиановая к-та, тетрафенилборнатрий, фуроксан и 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислота) в качестве осадителей для 37 алкалоидов растительного происхождения (1%-ные р-ры) и для 8 синтетич. оснований. В 193 случаях из 400 (47,7%) имело место осаждение; во многих случаях (28%) образовались кристаллич. осадки. Для колич. определений применим лишь тетрафенилборнатрий. Т. Леви

4379. Флуориметрическое определение 11-дезметоксирезерпина. Гордон, Кемпбелл (Fluorometric determination of 11-desmethoxyreserpine. Gordon James A., Campbell Donald J.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 4, Part 1, 488—490 (англ.)

При взаимодействии солей Ce(4+) с 11-дезметоксирезерпином (I) (алкалоид группы иохимбина, выделенный из *Rauwolfia canescens*) развивается флуоресценция, по интенсивности которой можно оценить кол-во I. К аликвотной порции р-ра I (1 γ/*мл*) в 5 н. CH_3COOH, содержащей 0,5—4,5 γ I, прибавляют 1 *мл* 0,001 н. р-ра $Ce(SO_4)_2$ в 0,1 н. H_2SO_4 и разбавляют 5 н. CH_3COOH до 10 *мл*. Смесь выдерживают 1 час в кипящей водяной бане, охлаждают, разбавляют 5 н. CH_3COOH до 10 *мл* и измеряют интенсивность флуоресценции в фотофлуориметре Колемана, модель 12 с фильтрами B_1 и PC_1. Для установки гальванометра на нуль употребляют смесь, содержащую 1 *мл* 0,001 *M* р-ра $Ce(SO_4)_2$ в 9 *мл* 5 н. CH_3COOH. Интенсивность флуоресценции р-ра, обработанного цератом и содержащего 0,2 γ/*мл*, I составляет 7,0 при 450 *мμ*. Т. Леви

4380. Спектрофотометрическое определение стрихнина в сиропе Истона. Пател, Ганди (Spectrophotometric determination of strychnine in Easton's Syrup. Patel S. Z., Gandhi B. S.), Indian J. Pharmacy, 1957, 19, № 2, 37—40 (англ.)

Предложен быстрый фотометрич. метод, основанный на измерении интенсивности окраски окрашенного продукта, образующегося в результате взаимодействия стрихнина (I) с реактивом Манделина (50 *мл* NH_4VO_3 растворяют в 100 *мл* 65%-ной H_2SO_4). 1 *мл* р-ра пробы (40—100 γ I) смешивают с 5 *мл* реактива Манделина, через 2 мин. смесь разбавляют до 10 *мл* и через 10 мин. окраску р-ра фотометрируют при 530 *мμ*, употребляя в качестве р-ра сравнения смесь р-ра реактива с 1 *мл* воды. I (+ хинин) извлекают из анализируемого сиропа экстрагированием, остаток после выпаривания р-рителя растворяют в разб. H_2SO_4, р-р разбавляют и фильтруют. Т. Леви

4381. Комплекс морфина с реактивом Марме. Леви (The morphine-Marmé complex. Levi Leo), Analyt. Chem., 1957, 29, № 4, Part 1, 470—474 (англ.)

Изучена р-ция между хлоргидратом морфина (М) и водн. р-ром, содержащим CdJ_2 и KJ; установлено, что чувствительность р-ции образования комплексного соединения возрастает с увеличением конц-ии KJ в р-ре реактива; наилучшие результаты получены при употреблении в качестве реактива р-ра, 0,2 *M* по K_2CdJ_4, содержащего избыток KJ (0,4 моля). Присутствие KJ не влияет на состав образующегося комплекса $[C_{17}H_{19}NO_3][CdJ_2]$, но ускоряет р-цию его образования, т. е. KJ ведет себя, по-видимому, как катализатор. Чувствительность р-ции комплексообразования максимальна, когда объем р-ра *M* в ~ 3 раза больше объема реактива (мол. соотношение $M : CdJ_2 : KJ \equiv 1 : 10 : 40$). Максим. чувствительность соответствует 0,1 γ наркотика. Изучены спектры поглощения комплекса в УФ- и ИК-области, дифракционная картина, оптич. вращение и растворимость. Рекомендуется пользоваться микрохим. методом: к 0,1 *μл* 0,1%-ного р-ра хлоргидрата М добавляют 0,03 *μл* реактива (0,2 *M* по K_2CdJ_4, избыток KJ (0,4 моля) и наблюдают образующиеся кристаллы под микроскопом. Приведены микрофотографии характерных кристаллов, образующихся через 1, 3—4 и 5—6 мин. Т. Леви

4382. Определение α-токоферола методом хроматографии на вторичном фосфате магния. Бро-Расмуссен, Ярде (Determination of α-tocopherol by chromatography on secondary magnesium phosphate. Bro-Rasmussen Finn, Hjarde Willy), Acta chem. scand., 1957, 11, № 1, 34—43 (англ.)

Анализируемый материал омыляют спирт. р-ром KOH, содержащим пирогаллол (предотвращающий окисление токоферолов). Полученный р-р экстрагируют эфиром (I), объединенные вытяжки промывают водой и сушат над Na_2SO_4. Эфирный экстракт выпаривают досуха в атмосфере CO_2, остаток растворяют в петр. эфире (II) и α-токоферол (I) выделяют методом хроматографии на колонке $MgHPO_4$ после обработки последнего конц. серной к-той, кипячения с р-ром 20 *г* $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ в 1,6 *л* воды, промывания и сушки. Хроматографируют в атмосфере N_2, взвесь $MgHPO_4$ в II, вводят в колонку (20 *см* × 12 *мм*) и покрывают слоем Na_2SO_4. В колонку вносят аликвотную порцию анализируемого р-ра (~ 0,4 *мг* I), промывают II (50 *мл*) и элюируют 2%-ным р-ром I в II (150 *мл*); β-, α- и δ-токоферолы, а также витамин A указанным элюентом не элюируются. Фракцию I выпаривают при 30° до 5—10 *мл*, остаток разбавляют абс. спиртом и II таким образом, чтобы соотношение обоих р-рителей составляло 1 : 1. В полученном р-ре I определяют на основе р-ции Эммери — Энгеля при помощи $FeCl_3$ и α,α-дипиридила. Т. Леви

4383. Определение стигмастерина в стеринах сои методом изотопного разбавления. Донна, Отт, Дрейк (Determination of stigmasterol in soy sterols by radioactive isotope dilution. Donia Robert A., Ott Arnold C., Drake Norman), Analyt. Chem., 1957, 29, № 4, Part 1, 464—467 (англ.)

К анализируемой смеси стеринов сои добавляют ацетат стигмастерила (меченного C^{14} по месту группы COOH) и смесь ацетилируют при помощи $(CH_3CO)_2O$ (1,5 *мл*) в течение 1,25 час. Р-р разбавляют дихлорэтаном (2 *мл*), добавляют 1 *мл* р-ра Br_2 в дихлорэтане (соотношение Br_2 : стерин = 2 : 1), охлаждают до —10°, добавляют 10 *мл* CH_3OH и выдерживают 18 час. при —10°. Осадок отфильтровывают, промывают метиловым спиртом и ацетоном и растворяют в 0,5—1 *мл* дихлорэтана. Р-р разбавляют ацетоном (1 : 6), ацетат тетрабромстигмастерила перекристаллизовывают, р-р в $CHCl_3$ наносят на планшеты и измеряют уд. активность полученного продукта в форме тонкого слоя при помощи торцового Г.—М.-счетчика. Для предварительного выделения стеринов сои применяют метод хроматографии на флоризиле. Содержание стигмастерина вычисляют по соотношению исходной и конечной активности. Т. Леви

4384. Определение дегидроаскорбиновой кислоты с помощью хроматографии на бумаге. Давидек, Шанда (Stanovení kyseliny dehydroaskorbové chromatografií na papíře. Davídek Jiří, Šanda Vlastimil), Českosl. farmac., 1957, 6, № 3, 151—153 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Дегидроаскорбиновую к-ту (I) определяют по разности результатов анализа пробы до и после восстановления с помощью H_2S. На бумагу наносят в нескольких точках (в атмосфере CO_2) по 10 μ*л* исследуемого экстракта (диаметр пятен 1 *см*), а в других точках — по 5 μ*л* экстракта с добавлением 5 μ*л* стандартного р-ра аскорбиновой к-ты (II) различной конц-ии. Хроматографируют верхней фазой смеси бутанол-уксусная к-та — вода (4 : 1 : 5) в течение ~4 час. Хроматограммы обрабатывают 0,1%-ным спирт. р-ром 2,6-дихлорфенолиндофенола, высушивают и измеряют величину пятен (R_f = 0,37). Методом сравнения полученных результатов определяют кол-во II. Параллельно производят аналогичное хроматографирование исследуемой пробы, восстановленной H_2S. По разнице определяют кол-во *I*. Н. Туркевич

4385. Колориметрический метод определения пенициллоовой кислоты. Штернберг (O metodă de dozare colorimetrică a acidului penicilic. Şternberg M.), Studii şi cercetări de chim., 1956, 4, № 3-4, 315—320 (рум.; рез. русск., франц.)

При взаимодействии водн. или спирт. р-ра пенициллоовой к-ты (I) с гидроксиламином (II) в щел. среде появляется желтая окраска, которая скоро переходит в красную и остается постоянной в течение 30 мин. при комнатной т-ре (λ(макс.) = 530 *м*μ). Закон Бера соблюдается при конц-иях 80—1000 μ*г*/*мл*. Ионы F, Cl, Br, J, SO_4, PO_4, NO_2, NH_4, щел. и щел.-зем. металлов не влияют на определение. Из производных I ацетилпенициллоовая к-та дает цветную р-цию в тех же условиях, что и I, в то время как дибромпенициллоовая к-та не реагирует. Из общеизвестных антибиотиков только хлоромицетин и бацитрацин дают цветную р-цию (желтая окраска) с II. Продукты кислотного и щел. разложения I не дают ее. Установлен полный параллелизм между биохим. и фотометрич. определениями I. Данным методом можно определить I и в первичных фильтратах культур без предварительной экстракции и концентрирования. Для анализа прибавляют по 0,05 *мл* 4%-ного р-ра солянокислого II и по 0,3 *мл* 40%-ного р-ра KOH на каждый *мл* анализируемой жидкости. По данным экстинкции на эталонированной кривой находят содержание I. Б. М.

4386. Количественное микро- и макроопределение метилтиоурацила (2-тио-4-окси-6-метилпиримидина) кулометрическим и перманганатобромометрическим методами. Калиновский, Берштель, Фецко, Звешховский (Mikro i makrooznaczenie ilościowe metylotiouracylu (2-tio-4-hydroksy-6-metylopirymiduna) metodą kulometryczną i manganobromometryczną. Kalinowski Kazimierz, Bersztel Józef, Fecko Jerzy, Zwierzchowski Zbigniew), Acta polon. pharmac., 1957, 14, № 2, 77—83 (польск.)

Перманганатобромометрическое определение метилтиоурацила (I) производят в бромоскопе, состоящем из конич. колбы, к которой присоединены на шлифах ферментационная трубка (ФТ) и делительная воронка (ДВ). В колбу вливают сначала 50 *мл* 0,1 н. $KMnO_4$ (II) и 10 *мл* 10%-ного р-ра KBr, а после введения в ФТ 3 *мл* 0,1 н. As_2O_3 (III) вводят через ДВ 10 *мл* 25%-ной HCl (IV), а также 25—50 *мг* пробы, растворенных в 5 *мл* 10%-ного р-ра NaOH (V). ДВ промывают водой и оставляют бромоскоп в темноте на 60 мин. при ~20°, часто перемешивая р-р. Затем прибавляют III в кол-ве, необходимом до обесцвечивания р-ра, и титруют вместе с жидкостью, находящейся в ФТ, с помощью II в присутствии метилового красного. 1 *г-моль* I восстанавливает 12 *г*/*атом* Br. Погрешность определения ±0,9%. Кулометрич. определение I ведут при плотности тока на аноде 5,5 *ма*/*см*². В анодное пространство вводят 10 *мл* исследуемого р-ра (0,05—0,10 *г*/1000 *мл*) и 10 *мл* 20%-ной IV, а в катодное пространство — несколько *мл* 10%-ной IV. Электролиз производят при 20°, до появления свободного Cl_2 в исследуемом р-ре. 1 *г-атом* Cl_2 соответствует 1/8 моля I. Погрешность определения ±1%. Н. Туркевич

4387. К вопросу о фотометрическом определении эфиров холина. Бенгер, Кайзер (Beitrag zur kolorimetrischen Bestimmung von Cholinestern. Benger H., Kaiser E.), Scientia pharmac., 1957, 25, № 1, 1—7 (нем.)

Ранее описанный метод определения эфиров карбоновых к-т (Hestrin S., J. Biol. Chem., 1949, 180, 249) модифицирован и применен для определения эфиров холина. К 1 *мл* исследуемого р-ра (0,05—0,80 *мг*/*мл* эфира холина) прибавляют 2 *мл* щел. р-ра NH_2OH (17,5 *г* $AgNO_3$ и 7 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ растворяют каждый в 25 *мл* воды, р-ры смешивают, AgCl отфильтровывают, прозрачный р-р смешивают в отношении 1 : 1 с 14%-ным р-ром NaOH и фильтруют), перемешивают, через 10 мин. добавляют 1 *мл* разб. HNO_3 (1 : 4), 1 *мл* 15%-ного $Fe(NO_3)_3$ (15 *г* $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и 4 *мл* конц. HNO_3 разбавляют до 100 *мл*) и фотометрируют при 505 *м*μ, употребляя в качестве р-ра сравнения смесь 1 *мл* воды с р-рами реактивов. Закон Бера выполняется при 0,05—0,80 *мг*/*мл* ацетилхолина. Т. Леви

4388. Быстрое фотометрическое определение тиозинамина. Пател, Моди (A rapid colorimetric determination of thiosinamine. Patel S. Z., Mody H. M.), Indian J. Pharmacy, 1957, 19, № 2, 34—37 (англ.)

Предложен метод, основанный на использовании модифицированного реактива Гроте. Аликвотную порцию анализируемого р-ра, содержащую ~100 γ тиозинамина, разбавляют фосфатным буферным р-ром (pH 6,8) до 5 *мл*, добавляют реактив (к 10 *мл* 5%-ного р-ра нитроферрицианида Na добавляют 5 *мл* 10%-ного р-ра $NH_2OH \cdot HCl$ и через 2 мин. 10 *мл* 10%-ного р-ра $NaHCO_3$, перемешивают, вводят 0,11 *мл* Br_2 по каплям ~10 мин.), 5 *мл* 2%-ного р-ра C_6H_5OH, выдерживают 8—10 час. при 30° и хранят при ~5° 8 недель; перед употреблением разбавляют фосфатным буферным р-ром с pH 6,8 в отношении 1 : 20) и через ⩽15 мин. фотометрируют при 650 *м*μ, через интервалы времени по 5 мин., употребляя в качестве р-ра сравнения смесь р-ра реактива и буферного р-ра. При анализе препаратов для инъекций последние разбавляют; мази экстрагируют горячей водой. Т. Леви

4389. Определение менадиона полярографическим методом. Джонгкайнд, Буцца, Фокс (Assay of menadione. A polarographic procedure. Jongkind Jan C., Buzza Edmund, Fox Sereck H.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 4, 214—216 (англ.)

К исследуемому образцу добавляют 25 *мл* р-ра $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (26 *г* в 1 *л* 1 н. H_2SO_4), 20 *мл* бензола и встряхивают 20 мин., центрифугируют, отбирают аликвотную пробу бензольного слоя, содержащую ~ 0,5 *мл* менадиона (I), добавляют 10 *мл* 0,2 *M* метанолового р-ра LiCl, содержащего 0,005% метиленовой синей и 0,1 *мл* NH_4OH, пропускают 8 мин. N_2 и полярографируют. Далее добавляют 1 *мл* стандартного р-ра I (1 *мг* I в 1 *мл* смеси бензола и метанола 1 : 1), снова пропускают 8 мин. N_2 и повторяют полярографирование. Измеряют диффузионные токи обеих полярограмм и по разности находят исходное содержание I. В пределах 0,01—0,1 *мг/мл* конц-ия I прямо пропорциональна диффузионному току. Градуировочная кривая представляет собой в данном случае прямую. При определении I в смеси отклонения $\leqslant$ 2,4%. М. Пасманик

4390. Колориметрическое определение диазотирующихся аминов (новокаин, анестезин, сульфамиды) сочетанием с тимолом. Цёльнер, Ваштаг (Kolorimetrische Bestimmung von diazotierbaren Aminen (Novocain, Anästhesin, Sulfonamide) durch Kuppeln mit Thumol. Zöllner Eva, Vastagh Gabor) Pharmaz. Zentralhalle, 1957, 96, № 5, 199—206 (нем.)

Разработано определение новокаина, анестезина и сульфамидных препаратов (сульфаниламида, сульфаметилтиазола, сульфатиазолата натрия, сульфагуанидина, сульфамидодиметилпиримидина), основанное на сочетании образующихся при их диазотировании соединений с тимолом (I) и последующем колориметрировании окрашенного продукта р-ции. В мерную колбу емк. 100 *мл* вносят 5—10 *мл* р-ра, содержащего 20—200 *мг* анализируемого препарата, прибавляют 2,5 *мл* 10%-ного р-ра HCl и охлаждают на ледяной бане. К охлажд. р-ру добавляют 5 *мл* 0,5%-ного р-ра $NaNO_2$ и через 5 мин. прибавляют 1 *г* мочевины (для удаления избытка HNO_2, образующей с I нитрозосоединение, сообщающее р-ру желтую окраску и мешающее колориметрированию). По удалении HNO_2 (что узнается по прекращению газовыделения) прибавляют 1 *мл* свежеприготовленного 0,5%-ного р-ра I (в 10%-ном р-ре NaOH) и 5 *мл* 10%-ного р-ра NaOH. Спустя 10 мин. водой разбавляют до метки и на фотометре (светофильтр S 47) измеряют интенсивность образовавшейся желто-оранжевой окраски. Холостой опыт применяют в качестве р-ра сравнения. Конц-ию анализируемого препарата находят с помощью калибровочной кривой. Ошибка < 3,0%. А. Немодрук

4391. Применение микрометодов Кофлера в анализе лекарственных веществ. III. Количественный анализ бинарных смесей. Секера, Покорный (Anwendung der Koflerschen Mikromethoden in der Arzneimittelanalyse. III. Quantitative Analyse binärer Gemische. Sekera Aleš, Pokorný Jaroslav), Mikrochim. acta, 1957, № 1, 103—112 (нем.; рез. англ., франц.)

Микрорефрактометрический метод Кофлера применен для определения компонентов 19 бинарных смесей лекарственных в-в. Хорошие результаты получены для смесей ацетилсалициловая к-та (I)-фенацетин (II), кофеин (III)-II; III-ацетанилид, амидопирин (IV)-диэтилбарбитуровая к-та, IV-фенилэтилбарбитуровая к-та (V), IV-II, V-α-бромизовалерианилмочевина и сантонин-фенолфталеин. Для смесей II-III, I-фосфат кодеина, IV-хлоргидрат хинина, V-хлоргидрат папаверина, сульфаниламид-$CO(NH_2)_2$ метод применим лишь в определенных интервалах содержания компонентов. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 2295. Т. Леви

4392. Анализ лекарств и химикатов по инфракрасным спектрам поглощения. I. Количественный анализ сантонина, тимола, тетрахлорэтилена и аскаридола в смеси лекарств. Ои (Analyses of drugs and chemicals by infrared absorption spectra. I. Quantitative analyses of santonin, thymol, tetrachloroethylene, and ascaridol in mixed drugs. Oi Naofumi), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 2, 149—152 (англ.)

Описана методика колич. определения сантонина (I), тимола (II), тетрахлорэтилена (III) и аскаридола (IV) по ИК-спектрам поглощения. В качестве аналитич. полос были выбраны: для I полоса поглощения с частотой 5,56 μ, II 2,78 μ, III 2,90 μ и IV 4,42 μ. Градуировочные графики строят по р-рам в CS_2 I в пределах конц-ий 0,5—1,5, II 2—6, III 4—8 и IV 4—8 *мг/см*³. Максим. ошибка в определении указанных компонент составляет ±3% относит. Измерения проводят на спектрофотометре Перкина — Эльмера модель 21. Толщина поглощающего слоя 0,5 *мм*. И. Демиденкова

4393. Применение метода газо-жидкостной хроматографии для анализа жидких нефтяных фракций. Дести, Уайман (Application of gas-liquid chromatography to analysis of liquid petroleum fractions. Desty D. H., Whyman B. H. F.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 3, 320—329 (англ.)

Приведены результаты определения удерживающего объема 81 углеводородов и 7 серусодержащих соединений при использовании в качестве стационарной фазы *н*-гексатриаконтана и бензилдифенила. Установлено, что энергия взаимодействия указанных соединений со стационарной фазой возрастает на постоянную величину для каждой введенной группы CH_2. Три пары соединений (3-метилгексан и 3-этилпентан; 2,3-диметилбутан и циклопентан, 2,2,3-триметилпентан и толуол) характеризуются одинаковым удерживающим объемом. Осуществлено определение примесей (2,2,4-триметилпентан, 2- и 3-метилгексан, 2,3-диметилпентан, нафтен C_7) в изооктане. Т. Леви

См. также: Растворы 3945—3947. Индикаторы 3938, 4060. Комплексные соед. 3517, 3518, 4076, 4079, 4080, 4083—4087, 4089—4101. Экстракция 4895, 4896, 4903. Хроматографич. методы анализа 4024—4026, 4030; 1421Бх. Электрохимич. методы анализа 3953, 3954, 3966, 3975, 4437—4439, 5295, 5296. Спектральные методы анализа 3513, 3516, 3524, 3526, 3528, 3529, 3531, 3546, 3548, 3549. Радиохимические методы анализа 3732—3734, 3736—3739. Химия рения и технеция 4073. Химия асбатия 4074. Алкоголяты плутония 4075. Растворение W в смесях плавиковой и азотной кислот 4109. Измерение содержания Li^6, He^3 и H^3 в метеоритах 4125. Величины радиоактивности пород и минералов 4137. Анализ минералов 4152, 4157, 4158, 4163—4168, 4173, 4180, 4189—4192, 4198, 4200—4202, 4204, 4206, 4208. Анализ глин 4219, 4221, 4222, 4224. Анализ торфа 4229. Анализ вод 4237, 4244, 4245, 4247, 4249, 4255, 4256. Элементарный органический анализ и определение функциональных групп 3981. Анализ производных углеводорода 1429Бх. Анализ природных соединений 1428Бх, 1470Бх, 1475Бх, 1480Бх. Анализ биологических продуктов и лекарственных препаратов 1399—1402Бх, 1419Бх, 1420Бх, 1425Бх — 1427Бх, 1432Бх, 1443Бх, 1446Бх, 1451Бх, 1454Бх, 1458Бх, 1460Бх, 1498Бх

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

4394. **Взвешивание методом подстановки.** Бьетри (Warum Substitutionswägung? Biétry L.), Chimia, 1957, 11, № 4, 92—96 (нем.)

Описаны неравноплечные весы с постоянной нагрузкой, жесткосвязанной с одним плечом. Данная конструкция исключает ошибку вследствие неравноплечности, гарантирует постоянную чувствительность и требует двух опорных ножей вместо трех. Последнее улучшает воспроизводимость результатов. А. Лошманов

4395. **Заметки о чувствительности равноплечных весов.** Джонс (A note on the sensitivity of an equal — arm balance. Jones Robert N.), Amer. J. Pharmacy, 1957, 129, № 4, 143—145 (англ.)

Элементарный расчет чувствительности аналитич. весов. Н. Москвитин

4396. **Основные методы определения ошибок нормальных ареометров.** Шёнек, Ваннингер (Verfahren zur fundamentalen Bestimmung der Fehler von Normalaräometern. Schoeneck H., Wanninger W.), Amstbl. Phys.-techn. Bundesanstalt, 1957, № 1, 44—46 (нем.)

Показано, что метод свободно плавающего ареометра (А) требует слишком много времени для проверки всей шкалы. Наилучший метод — гидростатич. взвешивание А, позволяющий определять ошибку по всей шкале для любого А в одной и той же жидкости при постоянной т-ре. Б. Анваер

4397. **Автоматический прибор для отмеривания постоянных объемов жидкости.** Окубо 自動定量分取装置の試作.大久保斤二），分析化學），Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 5, 308—309 (японск.)

4398. **Фильтрование под давлением при помощи Seitz-фильтра и аппарата Boda.** Ветцель (Druckfiltration mit «Seitz-Filter» und «Boda-Gerät». Wetzel), Dtsch. Apoth.-Ztg., 1957, 97, № 22, 490 (нем.)

Приведена схема для стерильного фильтрования под давлением легколетучих и разлагающихся в-в. Основными узлами схемы являются фильтр «Seitz-EK» Gr. 14 и автоклав. В схеме предусмотрена стерилизация всей системы перед фильтрованием. А. Лошманов

4399. **Два лабораторных аппарата для ультрафильтрации.** Копс (Beschrijving van twee ultrafiltratieapparaten voor gebruik in het laboratorium. Koops J.), Chem. veekbl., 1957, 53, № 30, 406—408 (гол.; рез. англ.)

Описаны приборы для быстрой ультрафильтрации молока и молочных продуктов. Первый, целиком сделанный из нержавеющей стали, состоит из цилиндра с двойными стенками, внутри которого вращается лопастная мешалка, а между стенками помещается двойной диализирующий слой из сарана и нейлона. Рабочее давление 1—60 *атм*. При 12 *атм* ультрафильтрация молока производится со скоростью 50 *мл/час*. Во втором, стеклянном приборе применяется коллодиевая мембрана в форме пробирки, соединенная шлифом с резервуаром для молока и помещенная внутри цилиндра, который снабжен внизу краном, а сверху соединен со склянкой, содержащей 0,85%-ный солевой р-р для исключения испарения фильтрата. При избыточном давл. 16—18 *см* рт. ст. достигается скорость фильтрации 50 *мл/час*. Б. Анваер

4400. **Небольшой вакуумный циркуляционный выпарной аппарат.** Петюли, Мейкснер (Ein kleiner Vakuum-Umlaufverdampfer. Kurze Mitteilung. Petuely F., Meixner N.), Mikrochim. acta, 1957, № 3-4, 613—615 (нем.)

Описан цельностеклянный выпарной аппарат с производительностью по водн. р-рам $\sim$250 *мл/час*. Циркуляционный кипятильник может быть изготовлен объемом $\geqslant$5 *мл*, что будет определять миним. кол-во выпариваемой жидкости. Кипятильник обогревается водяным паром или горячей жидкостью. В. Лыгин

4401. **Новый астропризматический спектрограф.** Рёшке (Ein neuer Astro-Prismenspektrograph. Röschke Karl), Jenaer Rundschau, 1957, 2, № 3, 90—93 (нем.)

4402. **Конструкция инфракрасных спектрометров.** Робертс (The design of infrared spectrometers. Roberts D. H.), Chemistry and Industry, 1957, № 16, 482—485 (англ.)

Приведены характеристики (площадь поверхности, постоянная времени, длинноволновая граница, чувствительность) фотосопротивлений из CdS, Ge, PbS, PbSe, используемых в настоящее время в спектрометрах фирм RCA, Хильгер, Кодак и Миллард. Отмечены преимущества эталонов Фабри-Перо с многослойными покрытиями по сравнению с ИК-спектрометрами. В. Лыгин

4403. **О дополнительном приспособлении к спектрофотометру «Спектроник 20».** Свейда (Über ein Zusatzgerät zum Spektralphotometer «Spectronic 20». Svejda H.), Österr. Chem.-Ztg, 1957, 58, № 9-10, 123—125 (нем.)

Описана конструкция держателя образцов для измерения спектрального пропускания твердых тел. Держатель состоит из двух трубок — внешней (для крепления держателя на спектрофотометре) и вставляемой в нее трубки с образцом. Пластинка твердого образца размером 10$\times$30 *мм* помещается между стеклянными пластинками, одна половина которых служит эталоном сравнения. Исследуемый образец и стекло сравнения вводятся в пучок поочередно путем вращения внутренней трубки держателя образца. В. Лыгин

4404. **Сенситометр с вращающимся затвором.** Кемпни (Senzitometar s jednoličnim rotacionim zaporom. Kempni Karlo), Kamija u industriji, 1957, 6, № 3, F1—F10 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Описан сенситометр для контроля фотографич. материалов. В. Лыгин

4405. **Приспособление для изготовления газовых микрокамер.** Козлов А. С., Поляков П. И., Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1956, № 2, 195—196

Кратко описан способ изготовления коротких (12—16 *мм*) толстостенных (1,5—2,0 *мм*) стеклянных трубок с пришлифованными торцами.

А. Бабад-Захряпин

4406. **Логарифмический электронный преобразователь для регистрирующего микрофотометра.** Латышев В. К., Фелингер А. К., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 5, 630—632

Разработана приставка к микрофотометру МФ-4, позволяющая непосредственно получать логарифм отношения интенсивности падающего и проходящего через пленку светового пучка. Логарифмирующий каскад построен на половине лампы 6Н8. Источником тока служит фотоэлемент типа СЦВ-3. Приставка может использоваться с микрофотометром МФ-2, если его снабдить механизмом перемещения предметного столика. А. Бабад-Захряпин

4407. Регистрирующее приспособление к микрофотометру. Каретников Г. С., Бартини Г. Р., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 5, 635—636

Описано устройство, преобразующее микрофотометр МФ-2 в регистрирующий фотометр. Поступательное движение столика МФ-2 передается барабану кассеты. Набор шестерен позволяет осуществлять разные коэф. передачи. А. Бабад-Захряпин

4408. Отражение света от поглощающих жидкостей. Грачева Т. И. (Reflection of light from absorbing liquids. Gracheva T. I.), Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 6, 792—799

В рефрактометрах типа Аббе сделано спец. окно для определения показателей преломления поглощающих жидкостей в отраженном свете. Цель данной работы — внести ясность в вопрос о границах применения к поглощающим жидкостям рефрактометров, основанных на полном отражении. Резюме автора

4409. Оптический анализатор. Донне, Донне (Optical analyzer. Donnay Gabrielle, Donnay J. D. H.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 2, 145 (англ.)

Описан оптич. анализатор со скрещенными николями для исследования анизотропных кристаллов.

В. Лыгин

4410. Дифференциальный рефрактометр. Цянь Жэнь-юань, Шэнь Шоу-пэн, Ши Лян-хэ, У Жэнь-цзе, Чжан Дэ-хэ (示差折光計·錢人元 沈壽彭，施良和，吳人潔，張德龢），化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 1, 14—18 (кит.; рез. англ.)

Описан рефрактометр, в котором пучок монохроматич. света (4360 или 5460 А) проходит через стеклянную кювету квадратного сечения, наполненную р-ром и помещенную в р-ритель. Показатель преломления n рассчитывают из величины расстояния между двумя изображениями щели, возникающими при прохождении пучка через две половины кюветы. Чувствительность прибора $\Delta n = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$. Из резюме авторов

4411. Усовершенствованный метод определения показателя преломления жидкостей и его абсолютного температурного коэффициента рефрактометром ИРФ-23. Фронтасьев В. П., Шрайбер Л. С., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 5, 1157—1161 (рез. англ.)

Ошибки определения показателя преломления (n) и температурного коэф. рефракции ($\Delta n/\Delta t$) уменьшены путем герметизации и термостатирования кюветы и призмы рефрактометра и путем более точного измерения т-ры слоя жидкости вблизи поверхности призмы. Т-ру измеряют термопарой медь-константан с зеркальным гальванометром. Один спай термопары касается середины верхней грани призмы рефрактометра, другой в стеклянном капилляре погружают в термостат. Достигнута точность отсчета предельного угла преломления $\pm 0{,}001°$. Общая предельная ошибка определения n равна $+5 \cdot 10^{-6}$. При измерении $\Delta n/\Delta t$ ($\Delta t \sim 5°$) ошибка $\leqslant \pm 2 \cdot 10^{-6}$ град$^{-1}$. В. Лыгин

4412. Рентгеновская камера высокой разрешающей способности. Заславский А. И., Толкачев С. С., Уч. зап. ЛГУ, 1957, № 211, 212—222

Описана конструкция рентгеновской порошковой камеры высокой разрешающей способности ВРС-3-ЛГУ. Камера позволяет получать на одной рентгенограмме раздельные снимки пробы и эталона и пригодна для точного определения межплоскостных расстояний и фазового анализа. Диаметр касеты 141,1 *мм*, размер рентгенограммы 36 × 450 *мм*, область регистрируемых углов 3—85°. Приведено описание способа съемки и обработки рентгенограмм для получения прецизионных данных на примере Au (эталон) и Ag (проба). В. Лыгин

4413. Усовершенствованная рентгеновская камера для исследований под малыми углами. Хенке, Шульце (Eine verbesserte Rahmenkammer für Röntgen-Strahl-Kleinwinkelstreuung. Henke J., Schulze Gustav E. R.), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 4, 346 (нем.)

Кратко описана камера с удвоенной интенсивностью рассеяния за счет отсутствия второй диафрагмы. Ограничение расходимости первичного пучка достигается точной установкой образца в определенном месте. В камере использована щелевая диафрагма из плоскопараллельных стекол с концевым калибром. Наименьший угол составляет 1,7′. А. Лошманов

4414. Интегрирующая приставка к камере Вайсенберга. Нордман, Паттерсон (Integrating attachment for the Weissenberg camera. Nordman C. E., Patterson A. L.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 5, 384—385 (англ.)

Описан интегрирующий механизм к камере Вайсенберга, аналогичный описанному ранее для камеры Бюргера (РЖХим, 1956, 54911). При съемке дифракционное пятно описывает на пленке кривую Лиссажу в пределах узкой прямоугольной области, причем плотность почернения одинакова вдоль этой кривой. Период интегрирующего движения 12 час.

А. Бабад-Захряпин

4415. Рентгеновские люминесцентные экраны и усиливающие фольги. Пфаннль (Über Röntgenleuchtschirme und Verstärkerfolien. Pfahnl A.), Röntgen-Bl., 1957, 10, № 5, 135—146 (нем.; рез. англ., франц.) Обзор. Библ. 25 назв. А. Лошманов

4416. Пропорциональный счетчик для рентгеновского дифракционного анализа. Самнер, Уэбб (A proportional counter tube for X-ray diffraction analysis. Sumner F. H., Webb D. P. D.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 5, 209—210 (англ.)

Показано, что в математич. части работы (РЖХим, 1957, 12230) имеется неточность, связанная с необоснованностью пренебрежения членом Θ/π в ф-ле для общего числа A освобождаемых в счетчике фотоэлектронов. При учете этого члена A уменьшается в 3 раза и равно 0,015. А. Бабад-Захряпин

4417. Приготовление электронно-микроскопических реплик с грубых пористых поверхностей. Холл (The preparation of electron microscope replicas from rough porous surfaces. Hall D. M.), Brit. J. Appl. Phys., 1957, 8, № 7, 295—296 (англ.)

Негативный отпечаток получают путем нанесения 1%-ного р-ра коллодия в амилацетате на поверхность пористого образца после пропитки его в воде и слабого подсушивания. Пропитка образца водой препятствует проникновению коллодия вглубь пор и позволяет отделять отпечаток сдиранием с помощью желатины. Коллодиевый отпечаток подтеняют окисью урана и покрывают угольной пленкой толщиной ~ 100 А. Желатину растворяют в горячей воде. Для растворения коллодия на поверхность воды наносят слой амилацетата толщиной 2 *мм*. Вылавливание угольной реплики на поддерживающую сеточку производят в другом сосуде с водой, куда реплику переносят вместе с частью амилацетата и к которой добавляют в-во, уменьшающее поверхностное натяжение.

В. Лыгин

4418. Усовершенствованное приспособление для охлаждения микротомного ножа. Инке (Verbesserte Messerkuhlvorrichtung. Inke G.), Mikroskopie, 1957, 11, № 9-10, 335—337 (нем.)

Описаны нож и препаратодержатель для микротома, позволяющие производить срезы при пониженных т-рах. Охлаждение производится с помощью жидкой CO_2, поступающей из баллона во внутренние полости ножа и препаратодержателя. В. Лыгин

4419. **Вакуумные замазки и особенности их изготовления. Кемуля, Ролинский, Сенковский** (Kity próżniowe, ich własności i wytwarzanie. Kemula Wiktor, Roliński Józef, Sękowski Stefan), Zesz. nauk Politechn. warsz., 1957, № 30, 19—54 (польск.; рез. русск., англ.)

Разработан метод изготовления вакуумных замазок (ВЗ) из легкодоступных в-в, а также методы измерения упругости паров, т-ры наилучшего прилипания и размягчения ВЗ. Определены указанные свойства для продажных и изготовленных ВЗ. Полученные данные приведены в виде таблиц. Авторы рекомендуют свои рецепты ВЗ для высоковакуумных установок. А. Бабад-Захряпин

4420. **Точный манометр с автоматическим отсчетом. Фаркуарсон, Кермайкл** (Precise automatic manometer reader. Farquharson J., Kermicle H. A.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 5, 324—325 (англ.)

Разработан прибор для автоматич. определения и отметки на цифровом счетчике высоты уровня Hg в манометрич. трубке. По винту вдоль манометра движется каретка, несущая источник света и фотоэлемент, включенный в мостовую схему. Разбаланс схемы при изменении уровня Hg запускает серво-мотор, перемещающий каретку вслед за мениском. Винт через конич. передачу связан с цифровым указателем высоты уровня. Точность отсчета $\pm 0{,}05$ *мм*. Э. Финкель

4421. **Датчик с латунным сильфоном для манометров с нулевым отсчетом. Де-Крешенте, Джанз** (Brass bellows gauge for null-reading manometers. DeCrescente Michael, Janz George J.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 6, 468 (англ.)

Для измерения давления методом компенсации в качестве упругой мембраны предложено применять латунный сильфон, позволяющий работать при давл. 0,1—20 *мм* рт. ст. и т-ре 25—300°. Чувствительность сильфона 0,15 *мм* на 1 *мм* рт. ст. Нулевое положение сильфона отмечается электрич. контактом. Н. Москвитин

4422. **Ловушка для вакуумных систем. Конн, Даглиш** (A vapour trap for vacuum systems. Conn G. K. T., Daglish H. N.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 6, 245 (англ.)

Ловушка состоит из стакана, изготовленного из металла с низкой теплопроводностью (Ni — Ag), герметично соединенного с системой. В дно стакана ввинчен полированный Cu-стержень, проходящий внутрь рабочей вакуумной камеры и несущий на конце большую металлич. поверхность для конденсации паров. Снаружи стакан охлаждается жидким азотом. Э. Финкель

4423. **Стеклянный кран для работ с жидкостью и вакуумом. Левина С. Д., Мокров П. М.,** Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 6, 744—745

Предложено 2 двойных крана, в которых 1-я часть, смазанная обычной смазкой, служит для отъединения системы от окружающей среды, а 2-я часть — собственно кран — смазывается той жидкостью, которую он перекрывает. Во 2-м кране предусмотрено вымораживание паров вакуумной смазки. В. Лыгин

4424. **Трубка с вакуумной оболочкой. Джейкобс, Ричардс** (Vacuum-insulated transfer tube. Jacobs Robert B., Richards Robert J.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 4, 291—292 (англ.)

Предложена конструкция металлич. U-образной трубки с вакуумной теплоизоляцией для переливания сжиженных газов. А. Бабад-Захряпин

4425. **Применение сцинтилляционного спектрометра в физико-химических исследованиях. Алексеев Н. Г., Григал В. П., Козлова А. В., Прохоров В. А.** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 4, 915—919 (рез. англ.)

Описана конструкция сцинтилляционного спектрометра с кристаллом NaJ(Tl), предназначенного для анализа смеси γ-активных изотопов с точностью 5—10%. Приведены результаты анализа смеси Zr^{95}, Zn^{65}, Sn^{113}. В. Лыгин

4426. **Радиоактивный сенситометр для испытания фотографических материалов, применяемых в радиоавтографии. Картужанский А. Л., Солтицкий Б. П.,** Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, № 3, 167—171

Описана конструкция сенситометра, имеющего в качестве источника излучения радиоактивный изотоп C^{14}. Шкала интенсивности задается 9-ступенчатым клином, составленным из слоев конденсаторной фольги толщиной 10 μ. Приведены данные о чувствительности к β-излучению ядерных эмульсий и фотографич. слоев, применяемых в радиоавтографии. В. Лыгин

4427. **Нанесение радиоактивного слоя для диффузионных исследований методом испарения в вакууме. Извеков В. И.,** Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 2, 111—112

Описан вакуумный стеклянный прибор для нанесения радиоактивного металлич. слоя методом возгонки в вакууме для изучения диффузии в окислах металлов. Для ограничения сферы распространения радиоактивного в-ва изготовлен спец. закрытый стеклянный стакан, в котором покрывается одновременно до 6 спрессованных образцов. Приведен пример осаждения Fe^{59} на магнетит, корунд и рутил. Перед возгонкой Fe^{59} осаждается из конц. р-ра хлористого железа на W-спираль. А. Бабад-Захряпин

4428. **Аппарат для изучения равновесий. Курата, Кон** (This new apparatus may help. Kurata Fred, Kohn James P.), Petrol. Process., 1956, 11, № 12, 57—62 (англ.)

Описывается установка для исследования условий равновесия между твердой, жидкой и паровой фазами при т-рах от −180 до 150° и давл. до 200 *ата*. Установка состоит из стеклянного сосуда для установления равновесия объемом от 1,3 до 12,5 *см*³, обеспечивающего возможность визуальных наблюдений, и связанных с ним посредством насоса двух емкостей для газа объемом по 620 *см*³. Все части установки термостатируются с точностью $\pm 0{,}02°$. Давление измеряется двумя манометрами Бурдона диам. 400 *мм* с точностью ~0,02 *ата*, а разрежение — ртутным манометром. Т-ра в термостате, в котором находится сосуд для установления равновесия, измеряется платиновым термометром сопротивления с точностью 0,02°. Описываются отдельные детали установки и техника работы на ней. В. Коган

4429. **Постоянные термометрические точки. Дусе, Раву** (Réalisation et utilisation de points fixes thermométriques. Doucet Y., Ravoux J. P.), J. phys. et radium, 1957, 18, № 3, Suppl., 41—44 (франц.)

Предложено для проверки различных термометрич. приборов использовать следующие тройные точки: воды 0,0100°, бензойной к-ты 122,36° и феноксибензола (фенилового эфира) 26,88°. Описаны методы осуществления перечисленных тройных точек. Б. Пилипчук

4430. **Применение динамического калориметра для исследования химических реакций. Таневская-Осинская, Козловский** (Badanie kinetyki reakcji za pómocą mikrokalorymetru dynamicznego, Taniewska-Osińska Stefania, Kozłowski Zygmunt), Zesz. nauk. Uniw. łódzk., 1956, Ser. 2, № 2, 101—106 (польск.; рез. русск., франц.)

Описанный в работе метод делает возможным одно-

временное определение тепловых эффектов и кинетики р-ций. Приведены результаты исследований гидролиза метилацетата. В. Лыгин

4431. **Германиевые термометры сопротивления для низкотемпературного калориметра. Кунцлер, Гибалл, Халл** (Germanium resistance thermometers suitable for low-temperature calorimetry. Kunzler J. E., Geballe T. H., Hull G. W.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 2, 96—98 (англ.)

В качестве термочувствительного элемента в термометре используется термосопротивление, изготовленное из кристалла Ge с присадкой As. Термочувствительный элемент помещают в небольшую Pt-гильзу, заполненную He. Стабильность и чувствительность этого термометра для т-р 2—35° K после повторных циклов нагревания и охлаждения между комнатной т-рой и т-рой жидкого He оказались лучше, чем у существующих термометров. Г. Березин

4432. **Измерение температуры ниже 1° K при помощи угольных сопротивлений. Маркем, Нецел, Диллингер** (Carbon resistor thermometry below 1° K. Markham A. H., Netzel R. G., Dillinger J. R.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 5, 382—383 (англ.)

Угольные сопротивления (2,7 *ом*) были применены в калориметре при т-ре < 1° K. Калибровка производилась в области 1,15—2,16° K при помощи ф-лы $\lg R/T = a(\lg R)^2 + b\lg R + C$, где R — сопротивление, T — абс. т-ра, a, b, и c — постоянные, определяемые при калибровке. В. Лыгин

4433. **Фотоэлектрический пирометр для измерения цветовой температуры пламен. Соболев Н. Н., Файзуллов Ф. С.** Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 2, 162—168

Разработана и осуществлена конструкция двухканального фотоэлектрич. цветового пирометра, пригодная для измерения т-р нестационарных и кратковременных пламен, излучающих сплошной спектр. Резюме авторов

4434. **Германиевые фотодиоды в системах инфракрасной пирометрии. Свет Д. Я.,** Приборостроение, 1957, № 6, 16—17

Германиевые фотодиоды (ФД) применены в схеме пирометров спектрального отношения в близкой ИК-области спектра на длинах волн 1,0 и 1,5 μ. Требуемая для пирометров 1-го класса стабильность достигается при термостатировании ФД Измерения проводят на модулированном потоке излучения. Применение ФД позволяет снизить границу диапазона измеряемых т-р до 600—650°. Приведена электрич. схема регулятора т-ры на ФД. В. Лыгин

4435. **Электронный самопишущий полярограф. Клейнштейн Л. С.,** Хим. пром-сть, 1956, № 5, 29—32

Разработана модель самопишущего полярографа (СП), на базе автоматич. самопишущего потенциометра типа ЭПД-07 с дисковой диаграммой, по окружности которой записывается напряжение, а по радиальной кривой — сила тока. Подробно описана переделка ЭПД и схема сигнальной системы СП, позволяющая простым переключением переводить СП на однократную или многократную запись полярограмм. Описанный СП можно применять как в лабораторных, так и в производственных условиях. И. Зенков

4436. **Новый прибор по осциллографической полярографии. Гохштейн Я. П.,** Вестн. АН СССР, 1956, № 12, 49—52

Кратко описаны две модели (1953 и 1955 гг.) осциллографич. полярографов, состоящих из следующих основных частей: генератора пилообразных напряжений, блока, позволяющего одновременно подавать на электроды электролитич. ячейки пилообразное и постоянное напряжение, усилителей и источника питания. В модель 1955 г. введены: блок для полной компенсации емкостного тока; компенсатор, устраняющий влияние нагрузочного сопротивления на ток, текущий через полярографич. ячейку, и устройство для дифференцирования осциллографич. кривой. Прибор предусматривает возможность использования как импульсного, так и пилообразного методов. С помощью последнего прибора можно определять ионы, потенциалы полуволн которых отличаются на 30—40 *мв*. И. Зенков

4437. **Электрод сравнения для серийного полярографического анализа. Берг** (Bezugselektroden für polarographische Serienanalysen. Berg Hermann), Chem. Technik, 1956, 8, № 7, 417 (нем.)

Описан электрод сравнения с малым сопротивлением и переносный электрод сравнения, используемые для полярографич. исследований. Электроды пригодны (после соответствующего наполнения) и для неводн. сред. И. Зенков

4438. **Микрососуд для осциллографического полярографического анализа. Зикмунд** (Mikronádobka pre oscilografickú polarografiu. Zikmund Miroslav), Chem. zvesti, 1957, 11, № 5, 310—312 (словацк.; рез. русск., нем.)

Описана ячейка со струйчатым Hg-электродом для осциллографич. полярографич. анализа. Резюме автора

4439. **Новая электролитическая ячейка для серийного полярографического анализа. Йошепович** (Új elektrolizáló edény polarográfiás sorozatvizsgálatokhoz. Josepovits Gyula), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 2-3, 91—92 (венг.; рез. нем.)

Предложена электролитич. ячейка (ЭЯ), в которой процессы обезгаживания и измерения пространственно разделены. Смена р-ра в ЭЯ происходит без контакта с воздухом. Конструкция ЭЯ гарантирует постоянство высоты капельного Hg-электрода и исключает рассеяние Hg. А. Лошманов

4440. **Конструкция лабораторной ванны для электролиза раствора хлористого натрия. Малкова М. Е.,** Уч. зап. Ярославск. технол. ин-та, 1956, 1, 163—165

Разработана ванна с горизонтальной намывной диафрагмой, позволяющая снимать материальный и энергетич. балансы процесса электролиза. Ванной служит лабор. эксикатор диам. 195 *мм*; рабочая поверхность анода составляет 240 *см*^{2}. Нагрузка на ванну составляет 15—25 *а*, напряжение 4—6 *в*. Выход по току для Cl 96—97%. Общая продолжительность опыта 3 часа. И. Зенков

4441. **Усовершенствование прибора для измерения эластичности анодных пленок. Богоявленский А. Ф., Шамес С. И.,** Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 6, 731—733

Эластичность анодной Al-пленки и Al-сплавов оценивают по величине угла изгиба образца, фиксируемого в момент появления на пленке первых трещин. Эластометр снабжен приспособлением, позволяющим фиксировать во времени картину растрескивания анодной пленки с помощью кинокамеры. С помощью описываемого прибора показано, что при постоянных т-ре электролита, плотности тока и времени оксидирования эластичность пленки возрастает с увеличением конц-ии электролита. Увеличение времени анодирования несколько снижает эластичность пленки. В. Лыгин

4442. **Аппаратура и процесс высушивания фотографических слоев эмульсионных камер. Самойлович Д. М.,** Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 3, 47—51

Рассмотрен процесс высушивания отдельных слоев эмульсионных камер толщиной 450 ÷ 500 μ, изготовленных из эмульсии НИКФИ-Р, после фотографич. обработки, проведенной без предварительной наклейки

слоев на стеклянную подложку. Описано устройство сушильного шкафа и приведен режим процесса высушивания, при использовании которого искажения в слоях $\leqslant 20 \div 25$ ковансов. Резюме автора.

4443. **Измерения времен возрастания и спада возбуждаемой эмиссии фосфоров. Черофф, Келлер** (Measurements of rise and decay times of stimulated emission from phosphors. Cheroll G., Keller S. P.), J. Opt. Soc. America, 1957, 47, № 5, 440 (англ.)

4444. **Стеклянно-каломельная электродная цепь для микротитрования в инертной атмосфере. Зимон** (Notiz über eine Glas-/Kalomelelektroden-Meßkette zur Mikrotitration in inerter Atmosphäre. Simon W.), Chimia, 1956, 10, № 12, 286—287 (нем.)
Описана стеклянно-каломельная измерительная цепь, дающая возможность проводить кислотно-основное титрование с кол-вами жидкости 0,3—3,0 *мл* в инертной атмосфере. Перемешивание измерительного р-ра достигалось введением азота. И. Зенков

4445. **Прибор для определения парафинов в нефтях и нефтепродуктах. Казакова Н. Д., Соломин А. В., Гуцалюк В. Г.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 8, 996

4446. **Установка для хроматографического анализа газов «Хромакон 9400-А». Хаттори** (Chromacon Series 9400-A (ガス.クロマトグラフイ装置)・服部正敏), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 6, 339—405 (японск.)

4447. **Аппаратура для разделения веществ методом электрофореза на бумаге. Пох** (Apparaturen zur papierelektrophoretischen Stofftrennung. Poch Treubert), Chem. Technik, 1957, 9, № 5, 274—279 (нем.)
Обзор. Библ. 49 назв. А. Лошманов

4448. **Количественный микроскопический ионофорез и хроматография. Тернер** (Quantitative microscopic ionophoresis and chromatography. Turner B. M.), Nature, 1957, 179, № 4567, 964—965 (англ.)
Краткое описание использования микроскопа в колич. ионофорезе и хроматографии. Капля кислого р-ра неорганич. соли объемом 1—100 *μμл* помещается на предметное стекло микроскопа с Pt-контактами. Прибор позволяет определять < 1 *μμг* катиона. Величина капли определялась ранее описанным методом (Sonders L. R., Enright D. P., Weyl W. A., J. Appl. Phys., 1950, 21, 388). А. Лошманов

4449. **Прибор для вымывания при хроматографии и электрофорезе на бумаге. Бизерт** (Dispositif d'élution pour chromatographie et électrophorèse sur papier. Biserte Gérard), Bull. Soc. chim. biol., 1957, 39, № 5-6, 661—664 (франц.; рез. англ., нем.)
Описан простой прибор для вымывания без потерь компонентов смеси с бумаги после разделения. Прибор изготовлен из прозрачной пластмассы; полоска бумаги, предназначенная для вымывания, помещается в узкую щель, к верхнему концу которой из шприца автоматически подается р-ритель, который пропитывает бумагу и стекает снизу в приемник фракций. Л. Дмитренко

4450. **Применение глянцевой бумаги для определения размеров капелек. Йоу, Кутс** (Use of glossy paper for determining droplet sizes. Yeo D., Coutts H. H.), Nature, 1957, 179, № 4565, 864—865 (англ.)
На примере нескольких жидкостей показано применение глянцевой бумаги для определения размеров маленьких капель. Зависимость между диаметром капли D и размером отпечатка на бумаге S выражается в виде $D = a(S)^b$, где a и b — постоянные, зависящие от природы жидкости. В. Дунский

4451. **Фотоэлектрический прибор для измерения и контроля цвета окрашенных поверхностей. Степанов О. Д.**, Приборостроение, 1957, № 6, 18—19
Описан прибор для определения цвета окрашенных поверхностей в 3-цветной зональной системе. В качестве зональных светофильтров используются цветоотделительные репродукционные светофильтры ОС-14, ЗС-1, СС-5. Приемниками отраженного излучения служат селеновые фотоэлементы СФ-5, включенные в дифференциальную мостовую схему. Суммарная ошибка измерения $\leqslant 1{,}4\%$. В. Лыгин

4452. **Лабораторный политеновый конденсатор для сушки фтористого водорода. Кин, Хайд** (A polythene condenser for the disposal of hydrogen fluoride on laboratory scale. Keen N. J., Hyde K. R.), Chemistry and Industry, 1957, № 25, 805 (англ.)
Сконструирован политеновый конденсатор для сушки HF после его взаимодействия при высоких т-рах с оксидами. Конденсатор состоит из герметич. цилиндра, в который поступает HF, и змеевика с охлаждающей водой. Конденсат собирается в трубку с 10%-ным р-ром NaOH. А. Бабад-Захряпин

4453. **Метод измерения толщин твердых пленок от 5 до 30 микрон. Томсон** (A method for the measurement of solid film thicknesses in the 5 to 30 micron range. Thomson Garry), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 8, 332 (англ.)
Исследуемую пленку помещают на подложку из стекла (или перспекса), а сверху накладывают другую стеклянную пластинку так, чтобы она одним концом опиралась на пленку, а другим — на подложку. При освещении монохроматич. светом образовавшегося воздушного клина появляются интерференционные полосы, число которых пропорционально толщине пленки. Н. Москвитин

4454. **Тефлон как среда для передачи давления. Андритч, Андерсон** (Teflon as a pressure medium. Andreatch P., Anderson O. L.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 4, 288 (англ.)
Описан опыт использования тефлона в качестве среды для передачи давления на исследуемый образец при повышенных т-рах. Метод применялся для исследования обратимых и необратимых изменений плотности стекла и температурных превращений 2-фазного порошка GeO_2 в зависимости от давления. А. Бабад-Захряпин

4455. **Поведение пробок при высоких температурах. Никитуш** (Comportarea plutei la temperaturi ridicate. Nichituş Constantin), Paza contra incendiilor, 1957, № 6, 11 (рум.)
Изучено поведение корковых пробок при постепенном повышении т-р как в присутствии, так и в отсутствие воздуха. Видимые изменения наступают при соответственно 250° (дым) и 300° (обугливание). Я. Машлин

4456. **О неудовлетворительной работе аспираторов. Горленко И. И.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 7, 874—875

4457. **Автоматические электронные потенциометры. Альперт** (Autokompensatory elektroniczne. Cz. I. Alpert Wolf), Pomiary, automat., kontrola, 1957, 3, № 5, 173—180 (польск.)
Обзор. Библ. 12 назв. Л. Буторина

4458. **Замечания к статье Кеннеди и Кента «Электролитические ванны, проектирование и применение». Фарр** (Comments on «electrolytic tank, design and applications» by P. Kennedy and G. Kent. Farr Harold K.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 4, 296—297 (англ.)
Высказаны замечания относительно формы магнитного поля в электролитич. ваннах и относительно терминологии в ранее опубликованной работе (РЖХим, 1957, 48440). А. Лошманов

4459 П. Определение радиоактивных излучений. Омарт (Radio-activity detection. Ohmart P. E.). Англ. пат. 730199, 18.05.55

Описан прибор для измерения радиоактивных излучений, основанный на явлении возникновения э.д.с. между двумя электрохимически разнородными электродами при ионизации воздушной среды между ними (ионизационная камера, работающая без внешнего источника напряжения). В цилиндрич. корпус заключены ячейки, состоящие из пары разнородных электродов, соединенных между собой последовательно или параллельно. Ток камеры регистрируется баллистич. гальванометром. Для определения α- и β-излучения в крышке камеры вделано тонкое окно, наполняющим газом служит аргон, азот или воздух. Для определения нейтронов стенки камеры делаются из водородсодержащих материалов, наполняющим газом является водород, метан и др. Н. Волкова

4460 П. Микрокамера для электрофореза. Дейвис, Парк (Electrophoretic microcell. Davis William W., Parke Thomas V.) [Eli Lilly and Co.]. Пат. США, 2748074, 29.05.56

Сконструирована простая камера для микроэлектрофореза, требующая для анализа ~ 1 *мг* в-ва. Камера состоит из стеклянного капилляра высотой 75, внешним диам 7,5 и внутренним 1,75 *мм*. Стекло имеет коэф. преломления 1,474. Размеры капилляра могут быть изменены, но при этом должно оставаться постоянным отношение внешнего диаметра к внутреннему, равное 4,3. Капилляр с одной стороны шлифуется и заполняется гелеобразным в-вом, которое имеет коэф. преломления такой же, как у разбавленных водн. р-ров солей. Разделяемая смесь наносится на шлифованный торец и обычным образом подвергается электрофорезу. После разделения капилляр помещается в оптич. систему. Благодаря соответствующему отношению диаметров кипилляра и коэф. преломления стекла и геля такой капилляр пропускает без изменения параллельный пучок лучей, проходящих только через гель, рассеивая все остальные лучи. Этот пучок после кипилляра фокусируется на экран и по изменению коэф. преломления обнаруживаются компоненты разделяемой смеси в-в. Л. Дмитренко

4461 П. Электролитическое разложение с помощью ультразвуковых волн. Сираиси (超音波を利用する電解析出法. 白石武) [海上電機株式會社, Уками дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 201, 21.01.55

См. также: Спектрограф с дифракционной решеткой 3577. Оптическая машина Эллера 3635. Электронный микроскоп 3652. Эмиссионный микроскоп 3654. Электронный интерферометр 3661. Установка для выращивания кристаллов кремния 3693. Аппаратура для измерения сечения упругого и неупругого рассеяния медленных ионов гелия 3712. Прочность и усталость стекла при очень низких температурах 3727. Калориметр, основанный на адиабатическом размагничивании 3746. Интерферометр для прецизионного измерения скоростей ультразвука 3752. Цельностеклянный калориметр для измерения теплот реакций гигроскопич. и нестойких в-в 3755. Золотой калориметр 3757. Дифференц. тензиметры 3766. Прибор для опред. равновесия жидкости — пар 3773, 3774. Автоклавная установка 3855. Проточная установка 3903. Электролизер 3960. Вращающиеся электроды 3970, 3976. Кварцевые пружинные весы 4011. Полярограф Баркера 4274. Пламенный фотометр 4279. Спектрометр Норелко со счетчиком Гейгера 4330. Термостойкость стекла 5389. Комбинированный аппарат для электрофореза на бумаге 1483Бх. Простой прибор для быстрого разделения методом хроматографии на бумаге 1484Бх. Новый прибор для изучения свертывания 1487Бх.

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 4462 — 4835 **№ 2** **25 января 1958 г.**

II

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *М. Е. Вольпин*

4462. **Псевдо-азулены, псевдо-тропоны и псевдо-трополоны. Майер** (Pseudo-Azulene, Pseudo-Tropone und Pseudo-Tropolone. Mayer Roland), Angew. Chem., 1957, 69, № 13-14, 481—482 (нем.)

Исходя из сходства группы >C=C< с атомом —S— и —O— при образовании ароматич. систем, автор указывает на сходство ряда гетероциклич. систем с системами азулена, тропона и трополона. α-Пирон, α- и γ-тиапироны и 1-тиациклогексадиен-2,4-тион-6 (I) сходны по свойствам с тропоном. I получен р-цией S с тиациклогексаном. Окислением α и γ-пиронов получены оксипроизводные, сходные по свойствам с трополонами.

М. Вольпин

4463. **Кольчато-цепная таутомерия кислых эфиров пиридин-2,3-дикарбоновой кислоты. Кеньон, Тхакер** (Ring-chain tautomerism in the acid esters of pyridine-2 : 3-dicarboxylic acid. Kenyon J., Thaker Kumar), J. Chem. Soc., 1957, June, 2531—2536 (англ.)

Смесь эквимолярных кол-в ангидрида пиридиндикарбоновой-2,3 к-ты (I — к-та) и CH_3OH (II) при ~ 20° образует вязкую жидкость, представляющую собой, вероятно, полуацеталь (III), который гигроскопичен и дает устойчивый кристаллич. моногидрат (IV). Свежеприготовленный III с водой тотчас колич. превращается в I. Смесь III и воды, постоявшая ~ 1 часа при ~ 20°, дает 3-метиловый эфир I (V). При самопроизвольном затвердевании III с разогревом превращается в смесь V и 2-метилового эфира I (VI). При смешении с водой IV не теряет II, а превращается в V. Смесь I и II при нагревании дает как V, так и VI, причем кол-во VI возрастает при увеличении времени нагревания. Чистый V, нагретый в этилацетате (VII), превращается в VI. Как III, так и IV при действии CH_2N_2 дают диметиловый эфир I с т. пл. 54°. При т-ре 150° VI изомеризуется в V. При нагревании смеси I с (±)-*втор*-C_4H_9OH (VIII) получается как 2-, так и 3-*втор*-бутиловый эфир I (IX) и (X). Кол-во IX возрастает с увеличением времени нагревания. (+)-X, подогретый в VII, в течение 2 час. почти полностью превращается в IX, имеющий [α]D +20,8° в $CHCl_3$. Близость к наивысшему наблюдаемому углу вращения (+22,2°) говорит о сохранении дисимметрии в молекуле IX. При декарбоксилировании (—)-IX при 160° получается оптически чистый (—)-*втор*-бутиловый эфир никотиновой к-ты. Нагревание V в VIII дает VI, что указывает на внутримолекулярное протекание р-ции. (+)-X и (—)-IX дают бруциновую соль с т. пл. 186°. Бруциновая соль (—)-IX, нагретая некоторое время при т-ре плавления и обработанная затем HCl, дает X. При фракционной кристаллизации бруциновых солей X из ацетона выделяют (—)-IX, что указывает на быстрое изомерное превращение кислых эфиров I. 7,6 *г* ангидрида I и 5 *мл* II нагревают 40 мин. при 100° и выделяют V, выход 45%, т. пл. 102—103° (из VII), и VI, выход 23%, 122—123° (из VII). При времени нагревания 10 мин. выход V 62% и выход VI 21%. Для 2 час. соответственно 17 и 73%. Из 7,45 *г* ангидрида I и 2 *г* II получают III в виде прозрачной вязкой жидкости. После добавки нескольких капель воды выделяют IV с т. пл. 84°. Смесь 30 *г* ангидрида I и 20 *мл* VIII нагревают 1 час при 100°. Получают 29,4 *г* IX, т. пл. 149° (из VII), и из фильтрата 15 *г* X, т. пл. 129°.

К. Вацуро

4464. **Стереохимия. I. Инубуси** (立體化學. I. 太伏康夫),藥學研究, Якутаку кэнкю, Japan. J. Pharmacy and Chem., 1957, 29, № 3, 28—38 (японск.)

Обзор. Рассматриваются вопросы конформаций и стереохимии р-ций соединений с открытой цепью.

М. В.

4465. **Рацемизация фенилалканов в присутствии льюисовских кислот. Илил, Уилкен, Фанг** (Racemization of phenylalkanes in presence of Lewis acids. Eliel Ernest L., Wilken Philip H., Fang Fabian T.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 3, 231—234 (англ.)

Оптически активный 2-фенилбутан (I) полностью рацемизуется в присутствии $AlCl_3$ при 0° за 2 часа. Одновременно образуется 9% смеси *м*- и *п*-ди-*втор*-бутилбензолов. Если р-цию проводят в присутствии эквимолярного кол-ва кумола-(α,β-D_2) (II), то выделенный I содержит дейтерий (0,28 атома D на молекулу). Оптически активный этилбензол-(α-D) (III) рацемизуется значительно труднее I и при 65—70° за несколько часов сохраняет ~ 1/3 первоначальной активности. Образующийся одновременно дейтеродиэтилбензол оптически не активен. Авторы полагают, что рацемизация осуществляется по ионно-цепному механизму с промежуточным образованием ионов карбония (IV): *d*-I + $AlCl_3$ + HCl → $C_6H_5C^+(CH_3)(C_2H_5)$ IV + $AlCl_4^-$ + + H_2; IV + *d*-I → *dl*-I + IV. Образование монодейтерированного I в присутствии II подтверждает, по мнению авторов, цепной характер этой р-ции, протекающей с перемещением гидрид-иона. Бóльшая трудность рацемизации III объясняется тем, что образование вторичного иона карбония энергетически менее выгодно. I получен восстановлением $LiAlH_4$ оптически активной β-фенилмасляной к-ты (V). Промежуточным продуктом восстановления является активный 3-фенилбутанол, который переводят в бромид действием PBr_3 и далее восстанавливают в I $LiAlH_4$, V получена

по схеме: $C_6H_5CHBrCH_3 + CH_2(COOC_2H_5)_2 \rightarrow C_6H_5CH(CH_3)CH(COOC_2H_5)_2$ (выход 82%, т. кип. 131—133°/0,8 *мм*) $\rightarrow C_6H_5CH(CH_3)CH(COOH)_2$ (выход 92%, т. пл. 142—143°) → **V**, выход 87—91%, т. кип. 118—119°/0,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,5140, т. пл. 35—36°. Разложение на оптич. антиподы **V** достигается фракционной кристаллизацией (+)-α-фенэтиламмониевых солей **V** из сп.-водн. р-ра. **II** получен дейтерированием над Pt-катализатором α-метилстирола. В. Сеткина

4466. Стереохимия реакции Принса с циклогексеном. Смисман, Мод (Stereochemistry of the Prins reaction with cyclohexene. Smissman Edward E., Mode Robert A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3447—3448 (англ.)

Показано, что при взаимодействии HCHO с циклогексеном (**I**) в кислой среде (р-ция Принса) получается *транс*-2-оксиметил-1-оксициклогексан (**II**). *Цис*-диол (**III**) при этом не образуется. Это доказано независимым синтезом **II** и **III** и изучением их ИК-спектров. Р-р триоксана в лед. CH_3COOH в присутствии H_2SO_4 нагревается до 100—110°. После завершения деполимеризации смесь охлаждается и при 45—65° добавляется **I**. Затем смесь нагревается 1,5 часа при 65° и перемешивается при ~ 20° 24 часа, после чего добавляется 1 *л* воды и р-р экстрагируется эфиром (3 × 750 *мл*). Эфирный р-р промывается водой, насыщ. р-ром $NaHCO_3$ и снова водой. Перегонкой выделяют диацетат 2-оксиметил-1-оксициклогексана (т. кип. 88—93°/0,8 *мм*), который омыляется водно-спирт. р-ром KOH и экстрагируется эфиром; выход **II** 19,7%, т. кип. 101—103°/0,96 *мм*, $n^{25}D$ 1,4840, *бис*-фенилуретан, т. пл. 159—160°. **III** был получен при восстановлении *цис*-2-карбометоксициклогексанола (*цис*-**IV**) $LiAlH_4$ в абс. эфире, т. кип. 124°/2 *мм*, т. пл. 48—49°. Аналогичным методом из *транс*-**IV** синтезирован **II** (т. кип. 103,5—104°/0,9 *мм*, $n^{25}D$ 1,4829; *бис*-фенилуретан, т. пл. 159—160,5°). Для получения **IV** 2-карбэтоксициклогексанон гидрируют над Pt (из PtO_2) и получают *цис*-2-карбэтоксициклогексанол (выход 87%, т. кип. 125—127°/27 *мм*, $n^{25}D$ 1,4585); последний омыляли 25%-ным NaOH до *цис*-2-карбоксициклогексанола, выход 44%, т. пл. 79—80° (из эф.). Обработкой CH_2N_2 получен **IV**, выход ~ 100%, т. кип. 87,5—83,5°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4647. Р. Кудрявцев

4467. Производные ацетилена. 179. Стереохимия бромирования ацетиленовых спиртов. Назаров И. Н., Бергельсон Л. Д., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1540—1547

Изучена стереохимия бромирования ацетиленовых спиртов в ионных и радикальных условиях. Бромирование диметилэтинилкарбинола (**I**) и этинилциклогексанола (**II**) в водн. уксусной к-те приводит преимущественно к *транс*-дибромвинилдиметилкарбинолу (**III**) и *транс*-1-(дибромвинил)-циклогексанолу (**IV**), тогда как при фотохимич. бромировании в петр. эфире образуются в основном *цис*-изомеры **III** (**V**) и **IV** (**VI**). При перегонке в вакууме **V** и **VI** в отличие от *транс*-изомеров дегидратируются с образованием *цис*-3,4-дибромизопрена (**VII**) и *цис*-дибромвинил-1-циклогексена (**VIII**). При нагревании же с $(CH_3CO)_2O$ в присутствии H_2SO_4 **V** дегидратируется, а **III** ацетилируется. Дегидратацию **III** с образованием *транс*-3,4-дибромизопрена (**IX**) удается также осуществить при перегонке с P_2O_5. Отличия в поведении *цис*- и *транс*-дибромвинилкарбинолов в условиях дегидратации вызваны, вероятно, наличием внутримолекулярной водородной связи в **III** и **IV**, препятствующей копланарной ориентации реагирующих центров. При действии CH_3ONa при 20° **IX** не изменяется, тогда как **VII** и **VIII** дегидробромируются, превращаясь в изопропенилбромацетилен (**X**) и Δ^1-циклогексенилбромацетилен. Кипячение **X** или **VIII** с метанольной щелочью приводит соответственно к диметилакриловой (**XI**) и Δ^1-циклогексенилуксусной к-те (**XII**). К р-ру 42 *г* **I** в 150 *мл* 70%-ной водн. CH_3COOH, содержащей 0,5 *г* KBr, добавляют 82 *г* Br_2 в 100 *мл* 70%-ной CH_3COOH (20—25°, 2 часа), получают **III**, выход 90,6 *г*, т. кип. 76,5—77°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5469, d_4^{20} 1,855; *n*-нитробензоат, т. пл. 119,2—119,4° (из петр. эф.-эф., 2 : 1). В тех же условиях из 6,2 *г* **II** получают **IV**, выход 10,1 *г*, т. кип. 107—109°/2,5 *мм*, $n^{18,5}D$ 1,5684; *n*-нитробензоат, т. пл. 153,2—154° (из петр. эф.-эф., 2 : 1). К р-ру 42 *г* **I** и 0,2 *г* $(C_6H_5COO)_2$ в 150 *мл* петр. эфира добавляют при освещении 82 *г* Br_2 (35°, 2 часа), промывают водой, р-рами $Na_2S_2O_3$ и $NaHCO_3$. Разгонкой выделяют **VII**, выход 8,8 *г*, т. кип. 53,6—55°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5662, d_4^{20} 1,828; **III**, выход 5,1 *г* (содержит **V**) и **V**, выход 60,7 *г*, т. кип. 79—80°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5416, d_4^{20} 1,845; *n*-нитробензоат, т. пл. 101—102°. Аналогично из 6,2 *г* **II** получают **VI**, выход 12,1 *г*, т. пл. 72—73° (из эф.-петр. эф., 1 : 2). **VI** не дает кристаллич. *n*-нитробензоата, при стоянии в эксикаторе над P_2O_5 частично дегидратируется. 20 *г* **V**, 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 3 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 6 час. при 70°. После обработки получают ацетат **V**, выход 18,5 *г*, т. кип. 84—86°/9 *мм*, $n^{17}D$ 1,5180, $n^{20}D$ 1,5172, d_4^{20} 1,671. В аналогичных условиях **III** (20 *г*) дает **IX**, выход 14,1 *г*, т. кип. 41—43,5°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5473, d_4^{20} 1,7805. 25 *г* **III** добавляют (при 20 *мм*) к 15 *г* P_2O_5 с одновременной отгонкой продуктов дегидратации. Разгонкой выделяют **IX**, выход 10,6 *г*, и **VII**, выход 2,95 *г*. 12 *г* **I** бромируют в петр. эфире, получают **VII**, выход 17,5 *г*, и 8,3 *г* смеси **III** и **VII**, т. кип. 55—70°/6,5 *мм*. 25 *г* **VII** добавляют к р-ру CH_3ONa (из 5,2 *г* Na) в 100 *мл* CH_3OH, нагревают 30 мин. при 30°, выдерживают 12 час., разбавляют водой, извлекают эфиром **X**, выход 8,2 *г*, т. кип. 41—43°/68—70 *мм* (в атмосфере N_2), $n^{20}D$ 1,5076. 3,4 *г* **X** кипятят 12 час. с р-ром CH_3ONa (из 2 *г* Na) в водн. CH_3OH, отгоняют CH_3OH в вакууме, остаток экстрагируют эфиром, водн. слой подкисляют, эфиром извлекают **XI**, выход 2,2 *г*, т. пл. 69—70° (из воды + 5% CH_3OH). Неочищ. **VI** (из 10,3 *г* **II**) перегоняют при 135°/8 *мм*. Из дистиллата, переходящего вместе с водой, разгонкой выделяют **VIII**, выход 9,4 *г*, т. кип. 93—94°/5 *мм*, $n^{21}D$ 1,5856, d_4^{21} 1,722. 9 *г* **VIII** и р-р CH_3ONa (из 4 *г* Na) в CH_3OH выдерживают 12 час. при 20°, добавляют водн. NaOH и кипятят смесь 20 час. После обычной обработки и перегонки при 140—150°/1,5 *мм* получают **XII**, выход 4,5 *г*, т. пл. 37—38° (из воды + 5% CH_3OH). Из маточных р-ров после упаривания выделяют 0,35 *г* циклогексилиденуксусной к-ты, т. пл. 90—91° (из воды). Приведены данные об ИК-спектрах **III** — **VI**. Сообщение 178 см. РЖХим, 1957, 60515. Л. Бергельсон

4468. Реакция *dl*- и *мезо*-2,3-дибромбутана с нитратом серебра в ацетонитриле. Отсутствие влияния нитроэфирной группы на соседние группы. Фишбейн (The reaction of *dl*- and *meso*-2,3-dibromobutane with silver nitrate in acetonitrile. Failure of the nitrate ester grouping to exhibit the nieghboring group effect. Fishbein Leon), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2959—2962 (англ.)

При взаимодействии *dl*-2,3-дибромбутана (**I**) с $AgNO_3$ в CH_3CN образуется с сохранением конфигурации нитроэфир *трео*-2-бром-3-бутанола (**II**), который гораздо медленнее превращается затем с обращением конфигурации в динитрат *мезо*-2,3-бутандиола (**III**). Совершенно аналогичные стереохим. результаты были получены при р-ции *мезо*-2,3-дибромбутана (**IV**) с $AgNO_3$ в CH_3CN. Отсюда следует, что в противоположность атому брома, который участвует в р-циях соседних групп, нитрогруппа подобного действия не оказывает. **I** (т. кип. 73°/47 *мм*, $n^{20}D$ 1,5147) и **IV** (т. кип. 71,5—72°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,5116) были получены бромированием *цис*- и *транс*-2-бутенов. *Трео*-2-бром-3-бутанол (**V**), т. кип.

49—50°/13 *мм*, $n^{25}D$ 1,4752, и *эритро*-2-бром-3-бутанол (VI), т. кип. 53—54°/13 *мм*, $n^{25}D$ 1,4763, были получены при р-ции соответственно *цис*- и *транс*-2-эпоксибутанов с 48% HBr. К нитрующей смеси (0,9 моля дымящей HNO_3 + 0,06 моля конц. H_2SO_4) по каплям добавлялся V при —20°. После завершения р-ции смесь выдерживалась 10 мин. при —15°, 45 мин. при 0° была вылита на $\sim$ 50 *г* толченого льда. Продукт р-ции экстрагировался CH_2Cl_2, экстракт промывался ледяной водой, 5%-ным р-ром $NaHCO_3$, снова водой и высушивался над безводн. $MgSO_4$. CH_2Cl_2 отгонялся в вакууме при $\sim$20°, после чего при перегонке в вакууме получен II (выход 86%, т. кип. 58°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4685). Аналогичным образом при нитровании VI получен *эритро*-2-бром-3-нитроксибутан (VII), выход 81%, т. кип. 54°/6—7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4695. При нитровании *dl*-2,3-бутандиола нитрующей смесью (0,4 моля дымящей HNO_3 + 0,3 моля конц. H_2SO_4) в аналогичных условиях получен *dl*-2,3-динитроксибутан, выход 75%, т. кип. 71°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4412. Аналогичным образом получен *мезо*-2,3-динитроксибутан (выход 75%, т. кип. 65—66°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4414). Р-ция I (0,05 моля) с $AgNO_3$ в CH_3CN проводилась при 25°. Смесь выдерживалась 24 часа в темноте при $\sim$ 20°. AgBr (выход 96%) отфильтровывался и промывался CH_3CN, фильтрат и CH_3CN после промывания AgBr объединялись и выливались в 100 *мл* дистил. воды. Смесь экстрагировалась CH_2Cl_2 (2 × 20 *мл*). Экстракт промывался 25 *мл* воды, высушивался над безводн. Na_2SO_4 и после отгонки CH_2Cl_2 в вакууме перегонялся II (выход 72%, т. кип. 58°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4680). Р-ция IV с $AgNO_3$ в CH_3CN проводилась аналогичным образом. При этом был выделен VII, выход 73%. Р. Кудрявцев

4469. **Быстрый водородный обмен в солях тиазолия.** Бреслоу (Rapid deuterium exchange in thiazolium salts. Breslow Ronald), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 7, 1762—1763 (англ.)

Соли 3,4-замещ. тиазолия (**Iа**) и (**Iб**) очень легко вступают в р-цию водородного обмена с D_2O при 20° и при этом обменивают атом H при C_2. Такой быстрый обмен в нейтр. среде объясняется, по мнению

Iа R = R′ = CH_3
Iб R = $CH_2C_6H_5$, R′ = CH_3
II

автора, легкостью образования биполярного иона (II). З. Парнес

4470. **Спектрографический метод определения активности метиленовых групп и синтез некоторых производных стирола и стильбена. V. Гомологи фенилацетонитрила.** Зегерс, Брюилан (Méthode spectrographique de détection des méthylènes actifs et synthèse de quelques dérivés styryliques et stilbéniques. V. Len homologues du nitrile phénylacétique. Segers J., M-lle, Bruylants A.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 3, 561—568 (франц.; рез. англ.)

Синтезированы гомологи фенилацетонитрила (I) — 4-метил- (II) (т. кип. 115°/10 *мм*, d_4^{25} 0,9963), 2-метил- (III) (т. кип. 119°/9 *мм*, d_4^{25} 1,0142), 2,4-диметил- (IV) (т. кип. 140°/11 *мм*, d_4^{25} 0,9929), 2,4,6-триметилфенилацетонитрил (V). Для суждения об активности CH_2CN-групп этих нитрилов изучена их конденсация с C_6H_5CHO в присутствии C_2H_5ONa в абс. спирте при 25°. Выходы α-цианостильбенов в %: из I 99,5 (очень быстро); из II, III, IV, V 41, 33, 53, 0 соответственно за 76 час. Спектрографически найдено, что кислотность нитрилов убывает от I к V. В отношении ур-ния первой стадии конденсации $C_6H_5CH_2CN + B \rightleftarrows (C_6H_5CHCN)^- + BH^+$ их константы ионизации *K* образуют следующий ряд: I ≫ II > III > IV ⋙ V. Наблюдаемая дезактивация CH_2CN-группы объяснена гиперконъюгацией CH_3-группы, снижающей протонизацию водорода. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 16005. А. Курсанова

4471. **Подвижность серы в 2-меркаптопроизводных бензимидазола, бензоксазола и бензтиазола.** Сулима Л. В., Рекашева А. Ф., Миклухин Г. П., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 7, 1351—1355

Изучена кинетика обменных р-ций радиоактивной серы с серой 2-меркаптобензтиазола (I), 2-меркаптобензоксазола (II) и 2-меркаптобензимидазола (III). Скорость указанной р-ции падает в ряду I > II > III. При уменьшении конц-ии I и элементарной серы в 3 раза скорость обмена уменьшается только в 2 раза, что свидетельствует о дробном порядке р-ции. Резюме авторов

4472. **Пространственное строение и реакционная способность. VIII. О взаимодействии атомных группировок через систему двух бензольных колец, связанных мостиковым атомом серы, по данным исследования кинетики ацилирования 4-аминодифенилсульфида и 4-амино-4′-нитродифенилсульфида.** Литвиненко Л. М., Цукерман С. В., Чешко Р. С., Колесникова Б. М., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1663—1667

Изучена кинетика ацилирования 4-аминодифенилсульфида (I) и 4-амино-4′-нитродифенилсульфида (II) *n*-нитробензоилхлоридом при 25 и 50°. Отношение констант скоростей ацилирования I и II при 25° (фактор $f_{25°}$) равно 23,8. Полученные результаты показывают, что система дифенилсульфида является значительно лучшим проводником электронного влияния заместителей, чем система бифенила ($f_{25°}$ 12,1), и несколько лучшим, чем система дифенилоксида ($f_{25°}$ 10,6). Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 68700. Р. Кудрявцев

4473. **Переацилирование. III. Реакционная способность N-ацилпроизводных индола, бензимидазола и бензтриазола.** Штаб (Transacylierungen. III. Über die Reaktionsfähigkeit der N-Acyl-Derivate in der Reihe Indol (Benzimidazol) Benztriazol. Staab Heinz A.), Chem. Ber., 1957, **90**, № 7, 1320—1325 (нем.)

В продолжение исследований по гидролизу и аминолизу N-ацилпроизводных пиррола (I), имидазола (II), 1,2,4-триазола (III) и тетразола (см. сообщение II, РЖХим, 1957, 34255) изучалась реакционная способность N-ацильной группы в индоле (**IV**), бензимидазоле (**V**) и бензтриазоле (**VI**). Было показано, что из-за делокализации электронной пары амидного азота при сопряжении в ненасыщ. 5-членном гетероциклич. кольце и уменьшения электронной плотности связи >N—$COCH_3$ с ростом числа атомов азота в кольце увеличивается подвижность ацетильной группы. Квантовомеханич. вычисление распределения электронной плотности в I и IV (Coulson C. A. и др., Trans. Faraday Soc., 1947, 43, 87) показало, что одиночная электронная пара атома азота локализована сильнее у **IV**, чем у **I**. Предполагая, что подобное явление имеет место во всем ряду **IV**, **V** и **VI**, авторы нашли, что скорость гидролиза N-ацилпроизводных **IV**, **V** и **VI** в 20—30 раз меньше, чем скорость гидролиза N-ацилпроизводных I, II и III с равным кол-вом атомов азота в гетероцикле. Скорость р-ции возрастает в ряду **IV** — **V** — **VI**. Волновые числа группы CO увеличиваются, в согласии с выводами автора, от N-ацилпроизводных **IV** к **VI**. Кинетика р-ции измерялась с помощью УФ-спектрофотометрии. N-ацетилпроизводное **V** получено обработкой **V** ацетилхлоридом в C_6H_6, т. пл. 51° (из бзл. бзн.). В. Якерсон

4474. **К ориентации при замещении в ароматическом ряду. II. Об электронных сдвигах в бензольном ядре.** Спрысков А. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1949—1956

В бензольном ядре под влиянием заместителя происходит смещение электронных облаков по ядру

в направлении от заместителя или к заместителю в зависимости от его природы. Исходя из этого, определена относительная плотность электронных облаков у углеродных атомов ядра. Показаны причины ориентации в ядро при заместителях I и II рода, активации и дезактивации ядра. Объяснен порядок реакционной способности орто-, мета- и пара-изомеров двузамещ. бензола по отношению к введению третьего заместителя и к обмену одного заместителя на другой. Объяснен ряд других явлений и свойств замещ. бензолов. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 63384.

Резюме автора

4475. Электрофильное замещение. Часть IX. Аномальное нитрование хинолина. Часть X. Нитрование хиноксалина. Часть XI. Нитрование некоторых шестичленных азотгетероциклических соединений в серной кислоте. Дьюар, Мейтлис (Electrophilic substitution. Part IX. The anomalous nitrations of quinoline. Part X. Nitration of quinoxaline. Part XI. Nitration of some six-membered nitrogen-heterocyclic compounds in sulphuric acid. Dewar M. J. S., Maitlis P. M.), J. Chem. Soc., 1957, March, 944—949; June, 2518—2521, 2521—2528 (англ.)

IX. Литературные данные об образовании 7-нитрозамещ. при нитровании хинолина (I) HNO_3 и ее солями или окислами азота в $(CH_3CO)_2O$ оказались ошибочными. На самом деле главным продуктом мононитрования является 3-нитрохинолин наряду с 6 и 8 изомерами. Авторы полагают, что р-ции подвергается не сам I, а продукт присоединения реагента к I по связи 1,2 строения (II). Нитрование II (как производного анилина) дает 6- и 8-нитропроизводные, присоединение окислов азота по стирольной двойной связи приводит к 3-нитрохинолину. При действии на I надазотистой к-ты образуются все 4 замещ. в бензольном ядре нитропродукты. 3-нитрохинолин не получается. Авторы полагают, что надазотистая к-та действует на I подобно озону, присоединяясь сначала к 5,6 и 7,8 двойным связям.

Е. Шилов

X. При нитровании хиноксалина (III) HNO_3 в олеуме (11 *г* III, 25 *мл* HNO_3 (*d* 1,5), 50 *мл* олеума (65% SO_3) и 100 *мл* H_2SO_4) при 90° 24 часа получено 1,5% 5-нитрохиноксалина (т. пл. 94—95°) и 24% 5,6-динитрохиноксалина (IV) (т. пл. 172—173°). Строение IV подтверждено получением метилхиноксалиноглиоксалина (V) (т. пл. 249—249,5°) и 5,6-диаминохиноксалина (VI) при осторожном восстановлении IV Fe-порошком в лед. CH_3COOH. При проведении восстановления в смеси CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ образуется 5,6-диацетамидохиноксалин (VII) (т. пл. 232—233°). Восстановлением IV гидразингидратом в присутствии Pd/C и последующим ацетилированием $(CH_3O)_2O$ в присутствии H_2SO_4 получен 5-ацетамидохиноксалин (т. пл. 130—131°). При взаимодействии VI с фенантренхиноном образуется 1,2—3,4-дибензопиразино-(2′,3′-6,7)-феназин (VIII) (т. пл. > 300°), р-р которого в H_2SO_4 имеет типичный для производных феназина красный цвет. В спектре VIII в CCl_4 наблюдаются линии при 401, 390, 379,5, 359,5 и 322 *мμ*, которые с учетом батохромного сдвига ~13 *мμ* совмещаются с линиями спектра изоконъюгированного углеводорода 1,2-3,4-5,6-трибензантрацена. VII не гидролизуется при кипячении с 5 н. HCl 30 мин., 5 н. NaOH разлагает VII. При нитровании III HNO_3 в р-ре трифторуксусного ангидрида получен лишь оксинитрохиноксалин, выход 28%, т. пл. 182—183° (из ацетона).

XI. При нитровании I HNO_3 в H_2SO_4 при 0° в условиях, когда образуются только мононитропроизводные, получены 5- и 8-нитрохинолины в отношении 48 : 52. Нитрование изохинолина (IX) приводит к образованию 5- и 8-нитроизохинолинов, отношение кол-в которых составляет при 0° 90,4 : 9,6, при 100° 84,8 : 15,2. Р-ция при 0° полностью завершается за время < 1 мин. Соотношение изомеров не зависит от начальной конц-ии HNO_3 и не изменяется, если реакционная смесь подвергается дополнительной обработке HNO_3 и H_2SO_4. Из опытов по нитрованию смесей I и IX и I и акридина (X) получены отношения значений реакционной способности I : IX = 1 : 24,5 и I : X = 1 : 190. Вычислены изменения энергии π-электронов гетероциклич. соединения ($\Delta E_\pi'$) при переходе в активированное состояние р-ции нитрования по ф-ле: $\Delta E_\pi' = \Delta E_\pi - A\Sigma a_{oi}^2 \alpha_i$, где $\Delta\Sigma_\pi$ — соответствующая разность в энергии π-электронов при р-циях замещения в ядре изоконъюгированного ароматич. углеводорода, a_{oi} — коэф. атома i в несвязывающей мол. орбите переходного состояния углеводорода, α_i — разность значений кулоновских интегралов атома i и С-атома, A = +1 и −1 соответственно для электрофильного и нуклеофильного замещения, и A=0 для радикального замещения (Longuet-Higgins, J. chem. Phys., 1950, 18, 265, 275, 283). Значения ΔE_π вычислялись по ф-ле: $\Delta E_\pi^{!} = 2\beta_x (a_{or} - a_{os})$ при принятом значении $\beta_x = -4$ *ккал*, где β_x — разность значений резонансных интегралов связи C—C между местом атаки и соседними атомами *r* и *s* в исходном углеводороде и в переходном состоянии. Для переходного состояния принята модель, аналогичная предложенной ранее для нитрования ароматич. углеводородов (РЖХим, 1957, 51127). Среднее значение α_i, вычисленное в пренебрежении энтропийными изменениями из парциальных скоростей р-ции (ПСР) в позициях 8 и 5 IX при 0° и 100°, составляет −40 *ккал / моль*. Это значение α_i принято в вычислениях $\Delta E_\pi'$ для всех позиций в предположении, что гетероатом существенно изменяет кулоновский член лишь непосредственно связанных с ним атомов. Вычисленные значения для различных позиций I, III, IX, хиназолина, циннолина, X, фенантридина (XI), бензо-[*f*]-хинолина, феназина, бензо-[c]-циннолина изменяются в интервале от −7 до −37 *ккал / моль* и находятся в удовлетворительном согласии с известными эксперим. данными о порядке замещения в этих ядрах. Исключение представляет пониженное против ожидаемого замещение в пери-положениях по отношению к атому азота в кольце (позиция 8 в I и 1 в X), что объясняется увеличением электронной плотности (и значения ΔE_π) в этом положении за счет влияния атома азота. Кроме того, приближению иона NO_2^+ к этой позиции препятствует положительный заряд на атоме азота в кольце, так как в исследуемых сильнокислых средах нитрованию подвергается протонированная молекула основания. Позиция 4 в XI обладает меньшей реакционной способностью по сравнению с расчетной из-за стерич. препятствий. Вычисленное из эксперим. данных отношение ПСР для позиций 5 в IX и I и позиций 8 в I и 1 в X находится в удовлетворительном согласии с полученным из значений $\Delta E_\pi'$. Для встречного синтеза 8-нитроизохинолина (XII) N-окись изохинолина (18 *г*) в р-ре H_2SO_4 (80 *мл*) нагревали с HNO_3 (6,2 *мл*) 1 час при 95°; фракционированной перекристаллизацией из $CHCl_3$ и ацетона выделено 64% N-окиси-5-нитроизохинолина, 7% N-окиси 8-нитроизохинолина, последняя кипячением с PCl_3 превращена в XII, выход 67%, т. пл. 87—87,5° (из эф.-петр. эф.). При восстановлении XII гидразингидратом в присутствии Pd / C получен

8-аминоизохинолин, выход 60%, т. пл. 170—171° (из петр. эф.). Часть VIII см. РЖХим, 1957, 51129.

И. Моисеев

4476. Изучение гидролиза сложных эфиров с помощью меченых атомов. Часть V. Кинетика и стереохимия гидролиза *п*-метоксидифенилметилацетата. Бантон, Хадуик (Tracer studies in ester hydrolysis. Part V. The kinetic form and stereochemical course of the hydrolysis of *p*-methoxydiphenylmethyl acetate. Bunton C. A., Hadwick T.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3043—3047 (англ.)

Изучены кинетика, стереохимия и место разрыва связей при гидролизе $CH_3COOCH(C_6H_5)C_6H_4OCH_3$-*п* (I) в водн. диоксане. Гидролиз I ускоряется ионами OH^- и H^+. Щел. гидролиз протекает с разрывом ацилкислородной связи по механизму $B_{Ac}2$. Кислый гидролиз протекает с разрывом алкилкислородной связи по механизму $B_{Ac}1$. Его скорость в водн. 60% диоксане пропорциональна функции кислотности H_0. Скорость кислого гидролиза в р-ре D_2O + диоксан больше, чем в р-ре H_2O + диоксан, что подтверждает специфич. участие ионов водорода при кислом катализе. Алкилкислородная связь рвется также и в нейтр. среде (механизм B_A1), при этом происходит полная потеря оптич. активности. Каждый акт разрыва алкилкислородной связи приводит к полной потере асимметрии алкильного углеродного атома. В этом случае скорость гидролиза, измеряемая химически, близка к скорости гидролиза, измеряемой поляриметрически. Ионы азида и ацетата снижают скорость гидролиза, измеряемую химически, так как они связывают карбониевые ионы, но они не влияют на скорость потери оптич. активности во время гидролиза. Это указывает на то, что ион карбония успевает стать плоским до атаки нуклеофильного реагента. Из *п*-метоксибензальдегида и C_6H_5MgBr получен *п*-$CH_3OC_6H_4CH(C_6H_5)OH$ (II), т. пл. 65,5°. Ацетилированием II $(CH_3CO)_2O$ в пиридине получен I, т. кип. 158°/0,9 *мм*, $n^{25}D$ 1,5593. При разделении цинхонидиновой соли кислого фталата II и восстановлении кислого фталата $LiAlH_4$ в эфире получен оптически активный II, $[\alpha]^{25}D$ −10,6° (в CS_2); при ацетилировании которого получен I с $[\alpha]^{25}D \approx -12°$ (в 70%-ном водн. диоксане). Часть IV см. РЖХим, 1957, 68703.

Р. Кудрявцев

4477. Алкоголиз эфиров толуолсульфокислоты. II. Кинетика сольволиза *цис-цис*-α-декалолтолуолсульфоната. Хюккель, Швен (Alkoholyse von Toluolsulfonasäureestern. II. Kinetik der Solvolyse von *cis-cis*-α-Dekalol-Toluolsulfonat. Huckel Walter, Schwen Roland), Liebigs Ann. Chem., 1957, 604, № 1-3, 97—104 (нем.)

Измерена скорость сольволиза толуолсульфоната *цис-цис*-α-декалола (I) в CH_3OH (А), C_2H_5OH (Б), *изо*-C_3H_7OH (В) и получены следующие значения относительных скоростей р-ции (при 30°) и $E_{акт}$ (в *ккал·моль*$^{-1}$): А, 3, 21,96; Б, 1, 21,98; В, 0,5, 21,64. Таким образом, снижение скорости р-ции при переходе от А и Б и далее к В обусловлено не различием в $E_{акт}$, а является следствием пространственного фактора, обозначаемого авторами как «константа действия» (die Aktionskonstante). Продуктом р-ции во всех случаях является $\Delta^{9,10}$-окталин. *Цис-цис*-α-декалол получен гидрированием α-тетралола над PtO_4 и переведен в I действием *п*-толуолсульфохлорида в сухом C_5H_5N. Предыдущее сообщение см. РЖХим. 1956, 15938.

Г. Балуева

4478. Новая перегруппировка при сольволизе в ряду 1,2-бензоцикленил-(3)-метила. Хейсген, Зейдл (Neue Umlagerung bei Solvolysen in der 1.2-Benzocyclenyl-(3)-methyl-Reihe. Huisgen R., Seidl G.), Angew. Chem., 1957, 69, № 11, 390—391 (нем.)

При сольволизе 1,2-бензо-3-тозилоксиметилциклооктана в HCOOH при 65° образуется 2,3-бензобицикло-[1,2,3]-нонен (тетрагидроперинафтан) (I), выход 65%. Строение I доказано тем, что при его дегидрировании образуется перинафтан. Авторы предлагают схему механизма р-ции через промежуточное образование ионов фенония и карбония.

З. Парнес

4479. *аци*-Нитроалканы. II. Механизм реакции Нефа. Хоторн. III. Сольволиз α-хлорнитрозоалканов в присутствии электрофильного иона серебра. IV. Механизм гидролиза 1-хлорнитроэтана. Хоторн, Страм (*aci*-Nitroalkanes. II. The mechanism of the Nef reaction. Hawthorne M. Frederick. III. The solvolysis of α-chloronitrosocycloalkanes in the presence of electrophilic silver ion. IV. The mechanism of the hydrolysis of 1-chloronitroethane. Hawthorne M. Frederick, Strahm R. Donald), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2510—2515, 2515—2517; № 13, 3471—3473 (англ.)

II. С целью исследования механизма р-ции гидролиза *аци*-нитроалканов (р-ция Нефа) измерена кинетика гидролиза ряда вторичных *аци*-нитроалканов в 80%-ном (по объему) метаноле при 0°. Определения проведены в атмосфере N_2 с помощью специально разработанного спекрофотометрич. микрометода анализа *аци*-нитроалканов с JCl. Р-ция первого порядка по отношению к *аци*-нитроалкану и к конц-ии H^+. По степени ускоряющего влияния на скорость гидролиза исследованных соединений алкилы располагаются в порядке: циклогексил > циклобутил > 2-пропил > 1-циклопропилэтил > циклопентил > дициклопропилметил > циклогептил. Стадией, определяющей скорость р-ции, является нуклеофильная атака р-рителя на ненасыщ. атом С сопряженной *аци*-нитроалкану к-ты. В результате р-ции, с почти колич. выходом, образуются соответствующие кетоны (выделены в виде 2,4-динитрофенилгидразонов). Для синтеза 1-циклопропилнитроэтана (I) к кипящему р-ру 0,075 моля циклопропилметилкетоксима, 2 *г* мочевины и 78 *г* Na_2HPO_4 в 200 *мл* ацетонитрила медленно добавляли р-р 0,20 моля 90%-ной H_2O_2 и 0,24 моля ангидрида трифторуксусной к-ты в 50 *мл* ацетонитрила. Продолжали кипячение еще 1 час., охлаждали, добавляли 1 *л* воды и экстрагировали эфиром, выход I 42%, т. кип. 70°/22 *мм*, $n^{15}D$ 1,4338. Аналогично из 0,10 моля дициклопропилкетоксима получен с выходом 35% дициклопропилнитрометан, т. кип. 110°/15 *мм*, $n^{15}D$ 1,4619.

III. Изучена кинетика р-ции 1-хлорнитрозоциклопентана (II) и 1-хлорнитрозоциклогексана (III) с $AgClO_4$ при 50° в смешанном р-рителе этанол-вода-ацетонитрил (2 : 3 : 5, по объему). Бимолекулярные константы скорости равны: II, $5{,}08 \cdot 10^{-2}$; III, 2,07 $\cdot 10^{-2}$ *лмоль*$^{-1}$ *см*$^{-1}$. При сольволизе образуется с колич. выходом AgCl; выход соответствующих кетонов 85 и 92% (выделены в виде 2,4-динитрофенилгидразонов). Хроматографич. анализом показано присутствие в реакционной смеси больших кол-в N_2O. В р-ции ион Ag^+ действует как электрофильный, а р-ритель — как нуклеофильный реагент; первой стадией р-ции, определяющей ее скорость, является замещение при атоме С с образованием α-оксинитрозоалкана, который далее разлагается на кетон и N_2O.

IV. С целью исследования механизма гидролиза 1-хлорнитроэтана (IV) определены скорости ионизации (первая цифра, $K_i \cdot 10^5$ в мин$^{-1}$) в отщепления хлориона (вторая цифра, $K_s \cdot 10^5$ в мин$^{-1}$) для IV и 1-дейтеро-1-хлорнитроэтана (V) в воде при 35°: IV, 12,0, 3,50; V, 6,00, 1,75. Таким образом, введение D в обоих случаях замедляет р-цию в два раза. Продуктами р-ции являются эквивалентные кол-ва HCl, CH_3COOH и значительные кол-ва бесцветного газа,

по-видимому, N_2O. Полученные результаты согласуются с предположением о том, что гидролизу **IV** предшествует таутомерное превращение его в соответствующий *аци*-изомер, который гидролизуется по механизму, предложенному ранее для **р-ции Нефа. Сообщение** I см. РЖХим, 1957, 57395. Г. Балуёва

4480. Кинетическое изучение ангидридов Лёйкса в водном растворе. Сообщение I. Бартлетт, Джонс (A kinetic study of the Leuchs anhydrides in aqueous solution. I. Bartlett Paul D., Jones Richard H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 9, 2153—2159 (англ.)

Реакции превращения ангидридов Лёйкса (АЛ) |NHCH₂COOCO| (I), DL-CH_3CHCOOCONH и $(CH_3)_2$CCOOCONH в водн. р-ре при 0°, изученные по выделению CO_2 в вакууме, являются р-циями первого порядка, за исключением короткого начального индукционного периода (обусловленного установлением равновесия между CO_2, водой и промежуточной карбаминовой к-той). Р-ции не чувствительны к к-там (0,1 *M* HCl, 1 *M* H_2SO_4) и 0,1 *M* $BaCl_2$ и значительно ускоряются основаниями: NaOH, $Ba(OH)_2$ и др. Превращение идет по двум конкурирующим направлениям: 1) гидролиз и 2) взаимодействие с образующимися при гидролизе аминокислотами. В случае I ~30% измеренной скорости приходилось на второй процесс. Для определения константы гидролиза применялся ацетатный буферный р-р с pH 4,76 в различных разбавлениях, в котором реакционная способность образованной аминокислоты значительно снижена, так как аминогруппы находятся преимущественно в форме иона NH_4^+. Скорости гидролиза, катализированного основаниями, не удалось измерить вследствие прекращения выделения CO_2 в избытке основания; верхний предел константы скорости оценен экстраполированием прямой на «графике Брёнстеда». Взаимодействие АЛ с аминокислотами было изучено в ацетатном буфере (pH 4,74) на примере р-ций I с глицином (II), DL-аланином, α-аминоизомасляной к-той, L-лейцином, глицилглицином (III) и глицилглицилглицином (IV) и ангидро-N-карбоксиаланинов (D- и L-) с аланинами (D-, L-, DL-), DL-аланилаланином и L-лейцином. В случае р-ций оптически активных ангидро-N-карбоксиаланинов с оптически активными аланинами аналогичные конфигурации реагируют примерно на 20% скорее противоположных. Процессы характеризовались константой скорости k_{AA} второго порядка, полученной вычитанием рассчитанной константы гидролиза из наблюдавшейся константы k_1 суммарной р-ции, причем учитывалась только часть аминокислоты, обладающая свободными аминогруппами, что определяется величиной pH. Предположив, что активной формой аминокислоты со свободной аминогруппой является только анион, авторы рассчитали также соответствующие константы скорости, k_{AA^-}, которые оказались достаточно большими, чтобы объяснить способность этой р-ции конкурировать с р-цией гидролиза. При взаимодействии I с II, III и IV в ацетатном буфере отношение k_{AA} равно соответственно 1:6:6,5 [аналогичное соотношение получено для N-карбоксиангидроаланина (D-) и аланинов]. Эту тенденцию к образованию высших пептидов авторы объясняют не большей реакционной способностью полипептидов (так как отношение k_{AA^-} обратное 12:1,6:1), а уменьшением константы K_2 — кислотной диссоциации с увеличением числа аминокислот в молекуле (pK_2 для глицина 10,53, для диглицина 8,86), из-за чего повышается относительная конц-ия анионов высших пептидов. На «графике Брёнстеда» в координатах $\lg k_{AA^-} - pK_2$ для каждого АЛ получается своя прямая линия. При pH 10—11 все пептиды переходят в анионы и наиболее активным оказывается II, вследствие чего появляется возможность преимущественного получения III. В р-ции I с II (при исходном соотношении (1:1)) в случае боратного буфера (pH 10,61 и 10,89) удалось получить наибольший выход III (83 и 68%). Однако в карбонатном буфере с близким значением pH (10,3 и 11,71) III не образовался, вероятно, из-за мешающего взаимодействия CO_2 с аминогруппой II. Р-ция в буфере $Ba(OH)_2$ (pH 9,5 и 13,2) также не привела к удовлетворительным выходам III. Малая селективность не позволяет использовать исследованные р-ции в качестве общего метода ступенчатого синтеза полипептидов. А. Дулов

4481. Кинетическое изучение ангидридов Лёйкса в водном растворе. Сообщение II. Бартлетт, Дитмер (A kinetic study of the Leuchs anhydrides in aqueous solution. II. Bartlett Paul D., Dittmer Donald C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 9, 2159—2160 (англ.)

Изучена кинетика р-ции ангидро-N-карбокси-DL-аланина (I) с DL-аланином (II), DL-фенилаланином, DL-метионином, DL-аспарагиновой к-той, L-гистидином, L-цистеином (III) и глутатионом (IV), а также ангидро-N-карбокси-DL-фенилаланина (V) с II, III и IV при 0° по методу, описанному в сообщении I (см. пред. реф.). III и IV реагируют с I значительно скорее, чем метионин и не содержащие серу аминокислоты. Конц-ия свободных групп SH во время р-ции с V в случае III в первую минуту уменьшается до 67% начального содержания, возрастая затем до исходной цифры; в случае IV падение гораздо медленнее и глубже (через 1 час остается 9%), а рост даже через 3 дня происходит только до 45%. Результаты объяснены первоначальной атакой карбоксиангидридом группы SH с последующим переходом ацильной группы от серы к азоту. В молекуле IV такой переход совершается труднее, чем у III. Р-ции I и V с II при pH 9—12 протекали без заметного влияния боратного и фосфатного буферов, гидроокисей Li, Na и Tl и дали меньшие выходы дипептида, чем в случае образования диглицина. А. Дулов

4482. Лактонацетали — новый класс производных карбоновых кислот. Определение промежуточных продуктов реакции с помощью изобестических точек. Кун, Вейзер (Lactonacetale, eine neue Klasse von Carbonsäure-Derivaten. Zur Theorie des isosbestischen Punktes in ihrer Bedeutung für die Erkennung von Reaktionszwischenprodukten. Kuhn Richard, Weiser D.), Angew. Chem., 1957, **69**, № 11, 371—376 (нем.)

УФ-спектрофотометрическое исследование гидролиза 3-фенилкумаринимида (I) в системах: *а*) $CH_3OH - H_2O - HCl$, *б*) $C_2H_5OH - H_2O - HCl$, *в*) тетрагидрофуран — H_2O — HCl показало, что 3-фенилкумарин (II) образуется через 3-фенилкумаринлактонацеталь (III). III был обнаружен по изменению поглощения в изобестич. точке II и хлоргидрата I (IV) при 330 *мμ*. Во время р-ции гидролиза IV ε при 330 *мμ* и 42° понижается до 12800, а затем вновь возрастает до 14500, что связано с промежуточным образованием III. Превращение III в II протекает в две ступени с промежуточным образованием полуацеталя II (V). ε в изобестич. точке II и III при 302 *мμ* в системе *а* (23°) понижается за счет образования полуацеталя до 12500, затем вновь возрастает до 14500. Максим. конц-ия промежуточного продукта при превращении III и IV достигается через $2{,}5 \cdot 10^3$ сек. Гидролиз I является ионной р-цией, скорость р-ции при 32—52° возрастает при переходе от тетрагидрофурана к C_2H_5OH и воде. Гидролиз IV при 42° в системе *в* с увеличением конц-ии HCl до $-\lg[HCl] = 1{,}7$ возрастает, затем падает. В системах *а* и *б* константы скорости (КС) превращения IV в V больше, чем КС превраще-

ния **V** в **II**. КС гидролиза **III** в **V** и **V** в **II** в системе *а* больше, чем в системе *в*. С повышением конц-ии HCl КС возрастает, но во всех случаях образование **V** протекает быстрее, чем его гидролиз до **II**. **IV** растворяют в метаноле (20°, 3 дня), отделяют NH_4Cl, получают 3-фенилкумариндиметилацеталь, выход 79%, т. пл. 68—69°. Приведены УФ- и ИК-спектры. **IV** с этанолом дает 3-фенилкумариндиэтилацеталь, выход 55%, т. кип. 122°/0,001 *мм*, $n^{21,5}D$ 1,6070. В. Якерсон

4483. **Механизм реакции расщепления. Изотопный эффект серы при разложении некоторых сульфониевых солей.** **Сондерс, Ашпергер** (Mechanisms of elimination reactions. Sulfur isotope efftcts in the decomposition of some sulfonium salts. Saunders William H., Jr, Ašperger Smiljko), J. Amey. Chem. Soc., 1957, **79**, № 7, 1612—1615 (англ.)

Изотопный эффект (ИЭ) S^{32}/S^{34}, измеренный для S_N1 р-ции расщепления йодистого *трет*-бутилдиметилсульфония (I) при 58,95° в воде, равен 1,77%. Полученная величина выше рассчитанной 1,51—1,57% (25°) при предположении полного разрыва связи C—S в переходном состоянии и при принятой частоте для C—S 700—800 $см^{-1}$. Предполагается, что при расщеплении **I** карбанионный характер переходного состояния приближает ИЭ к максим. величине для расщепления связи C—S. ИЭ р-ции расщепления (S_E2) бромистого 2-фенилэтилдиметилсульфония (II) NaOH в воде характеризуется величиной 0,15%. $E_{акт}$ и $\Delta S_{акт}$ для **II** при 58,95° равны 24,8 *ккал/моль* и —1,9 энтр. ед. Незначительный ИЭ у **II** указывает на небольшую деформацию связи C—S в переходном состоянии. Предполагается, что фенильная группа вызывает значительную стабилизацию переходного состояния путем делокализации отрицательного заряда. В. Якерсон

4484. **Константы и механизм реакции образования амидов из жидких алифатических кислот и газообразного аммиака.** **Кита, Сугахара** (高級脂肪酸とアンモニアの氣. 液混相反應によるアミドの生成速度ならびに反應機構. 喜多久博，菅原悟郎），工業化學雜誌, Kогё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 2, 183—184 (японск.)

Показано, что при взаимодействии NH_3 с жидкими алифатич. к-тами (на примере стеариновой к-ты; при 135—200°) в системе газ — жидкость р-ция имеет первый порядок по отношению к к-там. Кажущаяся скорость р-ции определяется скоростью хим. взаимодействия. Определена $E_{акт} = 14{,}7$ *ккал/моль*, $A = 2{,}8 \cdot 10^5$. Резюме авторов

4485. **Пара-кляйзеновская перегруппировка: перегруппировка 6-аллил-2,6-диметил-2,4-циклогексадиенона.** **Кертин, Крофорд** (The para Claisen rearrangement: rearrangement of 6-allyl-2,6-dimethyl-2,4-cyclohexadienone. Curtin David Y., Crawford Robert J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 12, 3156—3159 (англ.)

Предполагая, что 6-аллил-2,6-диметилциклогексадиенон-2,4 (I) является промежуточным продуктом в процессе пара-кляйзеновской перегруппировки, авторы нашли, что **I** при 70° в циклогексане перегруппировывается в смесь 4-аллил-2,6-диметилфенола (II) и аллилового эфира 2,6-диметилфенола (III) в соотношении 2,7 : 1. Р-ции превращения **I** в **II** и **I** в **III** идут параллельно по ур-нию первого порядка, последняя р-ция обратима. Кинетика перегруппировки **I** изучалась спектрофотометрически при 70—100° и небольших конц-иях, когда обратная перегруппировка **III** в **I** и димеризация **I** незначительны. $E_{акт}$ и $\Delta S_{акт}$ при 83,96° для р-ции превращения **I** в **III** и **I** во **II** соответственно равны 26,8 и 26,8 *ккал/моль*; —8,8 и —7,1 энтр. ед. Полученные данные хорошо согласуются с литературными по перегруппировке **III** в **I**. При стоянии (3 недели, 20°) **I** дает димер. При нагревании до 120° димер распадается на две молекулы **I**. 2,6-диметилфенол обрабатывают CH_3ONa в бензоле (N_2), затем аллилбромидом (15°, 44 часа, N_2), получают **I**, выход 60%, т. кип. 36—37°/0,05 *мм*, $n^{15}D$ 1,5050; приведены данные по ИК- и УФ-спектрам. В. Якерсон

4486. **Механизм превращения гидробромида карвона в эйкарвон.** **Тамелен, Мак-Нэри, Лорницо** (Mechanism of the carvone hydrobromide eucarvone transformation. Tamelen Eugene E. van, McNary John, Lornitzo Frank A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 5, 1231—1236 (англ.)

n-Толуолсульфонат (I) 3-оксиметил-α-тетралона (II) переходит при действии C_2H_5ONa в спирте в 3,4-бензобицикло-[4,1,0]-гептанон-2 (III), изомеризующийся в более жестких условиях в 2,3-бензоциклогептен-4-он (IV), строение которого подтверждено УФ-спектром и образованием при озонолизе β-(2-карбоксибензоил)-пропионовой к-ты (V) и дилактона (VI). В условиях образования **III** *n*-толуолсульфонат (VII) 5-оксиметилциклогексен-2-она (VIIa) дает циклогептадиен-2,4-он (VIII), однако при осторожном проведении р-ции при 0° и pH 7,6—7,8 удается выделить норкаренон (IX), переходящий в более жестких условиях в **VIII**. При дегидробромировании гидробромида карвона (X) направленность р-ции также зависит от щелочности среды: при pH ~ 9—10 образуется в основном эйкарвон (XI), а при pH < 7 карвон (XII). При проведении р-ции в условиях образования **IX** получена жидкая фракция $C_{10}H_{14}O$ (XIII), содержащая наряду с **XII**, вероятно, и каренон (XIV) и переходящая в более жестких щел. условиях в **XI**. На этом основании авторы считают, что перегруппировка **X** в **XI** проходит через образование **XIV**. Возможность промежуточного образования бициклич. циклопропилкетонов типа (XV) отвергается авторами на том основании, что **XV** должен перейти в циклогептадиен-2,6-он, который в мягких щел. условиях не изомеризуется в $\Delta^{2,4}$-изомер. Переход циклопропилкетонов **III**, **IX** и **XII** в циклогептадиеноны осуществляется не путем перехода в δ-оксикетон с последующей дегидратацией, как предложил Валлах (Liebigs Ann. Chem., 1899, **305**, 242, 247; 1905, **399**, 94), а путем отщепления протона с образованием карбаниона типа (XVI), изомеризующегося в циклогептадиеновый анион, так как **IX** в случае нуклеофильной атаки по Валлаху должен дать **VIIa**, который в щел. условиях устойчив (РЖХим, 1957, 68777). Смесь 10,6 *г* 3-карбокси-α-тетралона, 17,6 *мл* абс. спирта и 3 капель конц. H_2SO_4 кипятят 24 часа с отделением воды. Выделяют этиловый эфир **XVI** (XVII), выход 96%, т. пл. 40—40,5° (из сп.). Смесь 10,9 *г* **XVII**, 2 *мл* абс. спирта, 7,6 *мл* $HC(OC_2H_5)_3$ и 2 капель конц. H_2SO_4 выдерживают 12 час., добавляют триэтаноламин, отгоняют р-рители и выделяют неустойчивый этиловый эфир енольной формы **XVII** (XVIII), выход 50%, т. кип. 133—134°/0,35 *мм*, $n^{20}D$ 1,5400. Неочищ. **XVIII** восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире (20°, 4 часа) до **II**, выход 59%, т. кип. 155—156°/0,35 *мм*, $n^{25}D$ 1,5765—1,5780. Этерификацией **II** (14,9 *г*) посредством *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (19,3 *г*) в пиридине (12—14 час. в холодильнике) получают **I**, выход 79%, выделен в виде полиморфных форм с т. пл. 96—96,5° и 99—100° (из сп.). К р-ру 27,2 *г* **I** в 900 *мл* спирта добавляют 6 *г* NaOH в 150 *мл* воды, смесь выдерживают 17 час. и выделяют **III**, выход 86%, т. кип.

123°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5852—1,5865. Р-р 6,04 *г* III в небольшом кол-ве C_6H_6 добавляют в атмосфере N_2 к смеси *трет*-C_4H_9OK (из 28 *г* K) и 1000—1500 *мл* C_6H_6, кипятят 2,5 мин., нейтрализуют и выделяют **IV**, выход 82%, т. кип. 80—83°/0,22 *мм*, $n^{25}D$ 1,6039—1,6052. 0,997 *г* **IV** озонируют в CH_2Cl_2 при охлаждении твердой CO_2 — дихлорэтаном, озонид кипятят 3 часа с 80 *мл* воды, 20 *мл* CH_3COOH и 10 *мл* 30%-ной H_2O_2. Эфиром извлекают 81 *мг* **VI**. Из кислых продуктов р-ции выделяют **V**, выход 25%, т. пл. 134,5—135,5° (из эф.-петр. эф.). К р-ру 9,2 *г* **VII** в 450 *мл* спирта добавляют (0°, 40 мин.) 330 *мл* 0,0892 н. р-ра $Ba(OH)_2$ при $pH < 8$, перемешивают до уменьшения pH до 6, спирт отгоняют в вакууме, эфиром извлекают смесь **IX** и **VIII** (9 : 1, судя по УФ-спектру), т. кип. 44—46°/0,25 *мм* $n^{25}D$ 1,5130—1,5150. К р-ру 2 *г* смеси **IX** и **VIII** (3 : 1) в эфире добавляют 0,8 *г* NaOH в 25 *мл* воды, перемешивают 5,5 часа и выделяют **VIII**, выход 58%, т. кип. 34—36°/0,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5305. В аналогичных условиях (20°) 19 *г* **X** дают 0,75 *г* **XIII**, т. кип. 52—54°/0,03 *мм*. При обработке 1 *M* метанольным р-ром KOH (30 мин.) **XIII** переходит в **XI**, выход 36% (судя по УФ-спектру). В тех же условиях **XI** разрушается на 45% за 2,5 часа, **XII** не изменяется. Приведены данные об УФ-спектрах **I, VIII, XI, XIII.**

Л. Бергельсон

4487. **К вопросу о механизме газофазного каталитического взаимодействия ацетилена и уксусной кислоты. Флид Р. М., Чирикова А. В.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1256—1261

Изучено влияние объемной скорости и соотношения реагентов на выход винилацетата (I) и этилиденацетата (II) при газофазной р-ции C_2H_2 с CH_3COOH в присутствии $Zn(CH_3COO)_2$ на носителях в интервале 200—300°. С помощью термодинамич. данных для I и II, вычисленных по методу Хоугена и Ватсона, получены значения констант равновесия и степеней превращения для р-ций: а) $C_2H_2 + CH_3COOH \rightleftarrows I$; б) $C_2H_2 + {}^1/_2(CH_3COH)_2 \rightleftarrows I$; в) $C_2H_2 + 2CH_3COOH \rightleftarrows II$; г) $C_2H_2 + (CH_3COOH)_2 \rightleftarrows II$; д) $I + CH_3COOH \rightleftarrows II$; е) $I + {}^1/_2(CH_3COOH)_2 \rightleftarrows II$. На основании этих расчетов сделан вывод о том, что в газовой фазе I может образоваться при взаимодействии C_2H_2 как с CH_3COOH, так и $(CH_3COOH)_2$, образование II возможно при р-ции C_2H_2 с $(CH_3COOH)_2$ или при одновременном присоединении двух молекул CH_3COOH к C_2H_2. Образование II при р-ции I с CH_3COOH термодинамически невозможно. Экспериментально установлено, что выход I не изменяется при замене части C_2H_2 азотом. Выход I падает, а выход II растет при изменении соотношения $(C_2H_2 + N_2) : CH_3COOH$ от 16 : 1 до 1 : 1, что объясняется уменьшением степени диссоциации $(CH_3COOH)_2 \rightleftarrows 2CH_3COOH$ и увеличением вероятности р-ции $(CH_3COOH)_2$ с C_2H_2. При увеличении объёмной скорости (270—290°, эквимолекулярное соотношение $C_2H_2 : CH_3COOH$) выход II повышается от 0 при 250 до 12,4% при 600 *л/л* катализатора в 1 час. Предполагается, что при высоких объемных скоростях р-ция $(CH_3COOH)_2 \rightarrow 2CH_3COOH$ не доходит до равновесия, вследствие чего конц-ия $(CH_3COOH)_2$ оказывается выше равновесной. Авторы полагают, что I и II образуются при параллельно протекающих р-циях C_2H_2 с CH_3COOH и C_2H_2 с $(CH_3COOH)_2$ через соответствующие адсорбционные комплексы $C_2H_2 \cdot Zn(CH_3COOH)_2 \cdot (CH_3COOH)$ и $C_2H_2 \cdot Zn(CH_3COOH)_2 \cdot (CH_3COOH)_2$. CH_3COOH определялась титрованием, I — бромированием, II — омылением 0,5 н. NaOH. Катализаторами служили: 1) обезгаженный уголь марки АР-3, пропитанный р-ром $(CH_3COO)_2Zn$ (III), из расчета 25% III к общему весу катализатора, и 2) III, нанесенный на активированную γ-Al_2O_3 в кол-ве 30%. Последний применялся при 270—290°.

В. Райгородская

4488. **Место атаки при окислении углеводородов. Берт, Эбейд, Минков** (Point of attack in hydrocarbon oxidation. Burt R., Ebeid F. B., Minkoff G. J.), Nature, 1957, 180, № 4578, 188 (англ.)

При изучении кинетики медленного окисления 1- и 2-дейтеропропанов кислородом при 360 и 420° в условиях, исключающих возможность разрушения углеродного скелета, установлено, что разрыв вторичных C—H- или C—D-связей происходит, по крайней мере, в 1,9 раз быстрее, чем первичных. Авторы считают, что образование пропилена из пропильного радикала в условиях р-ции происходит с участием радикалов или молекул, не содержащих кислорода.

Р. Кудрявцев

4489. **Окисление ароматических углеводородов кислородом. Окисление *о*- и *п*-диизопропилбензолов. Эвентова М. С., Машкина А. В.**, Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 1, 159—163

Показано, что при окислении O_2 (175°, 3 часа, циркуляция O_2 6 *л/час* в приборе МГУ) *о*-диизопропилбензол (**Iа**) вступает в р-цию в 3 раза труднее, чем параизомер (**Iб**). Окисление **Iа** приводит к образованию фталевой к-ты, фенола, $C_6H_5COCH_3$, CH_3COOH, HCOOH, CO и CO_2. **Iб** образует *п*-$CH_3COC_6H_4COCH_3$, терефталевую к-ту, *п*-$CH_3COC_6H_4COOH$, гидрохинон (II), CH_3COOH, HCOOH и CO. При окислении **Iа** отмечен индукционный период, равный 1 часу. Первичными продуктами р-ции, вероятно, являются дигидроперекиси [*о*- и *п*-$(CH_3)_2C(OOH)C_6H_4C(OOH)(CH_3)_2$], при распаде которых образуются перечисленные в-ва. II не окисляется далее в хинон вследствие антиокислительного действия HCOOH. **Iа** и **Iб** получены алкилированием C_6H_6 *изо*-C_3H_7OH и фракционированием смеси в вакууме; **Iа**, т. кип. 64—65°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4951, d_4^{20} 0,8697; **Iб**, т. кип. 70—71°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4899, d_4^{20} 0,8598. Скорость циркуляции O_2 6 *л/час*.

П. Аронович

4490. **Эфиры хромовой кислоты. III. Механизм окисления 2-метилфенхола и 1-метил-α-фенхена. Зейсс, Цванциг** (Chromate esters. III. Mechanism of oxidation of 2-methylfenchol and 1-methyl-α-fenchene. Zeiss Harold H., Zwanzig Frances R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 7, 1733—1738 (англ.)

Исследован механизм окисления 2-метилфенхола (I) и 1-метил-α-фенхена (II) CrO_3. Окисление I в CH_3COOH ведет к образованию ди-2-метилфенхилхромата (III); окисления продуктов дегидратации I — 1-метилкамфена (IV) и II не происходит, хотя обе р-ции приводят к одним и тем же продуктам: камфоре (V), фенхону (VI) и смеси C_{12}-кислот. Измерена скорость разложения III в абс. CH_3OH (25 и 50°), 80%-ном водн. CH_3OH, лед. CH_3COOH и 90%-ной CH_3COOH (25°) (по данным УФ-спектров); р-ция разложения везде 1-го порядка. В CH_3OH получают I, смесь II и IV и CH_2O. Разбавление водой повышает скорость разложения. В CH_3COOH III разлагается на V, VI, C_{12}-кислоты и карбонильные соединения. Скорость разложения, не меняющаяся при прибавлении воды или в присутствии большого избытка I, в $5 \cdot 10^3$ раз больше, чем скорость р-ции в CH_3OH. 1-й порядок р-ции показывает, что р-ритель не принимает участия в стадии, определяющей скорость р-ции. Высокая $E_{акт} = 23$ *ккал/моль* и независимость скорости от I показывают, что гидролиз или этерификация также не определяют скорость р-ции. Стадией, определяющей скорость р-ции разложения, является восстановление III. Окисление I CrO_3 в CH_3COOH приводит к III, конц-ия которого в начале увеличивается; однако этерификация не доходит до конца, значительное кол-во I остается. Смесь II и IV, полученная дегидратацией I, и смесь, полученная сольволизом III в CH_3OH, CH_3COOH, CH_3CN или

CCl_4, окислены CrO_3 в CH_3COOH до продуктов, выделенных при окислении I или разложении III. Чистый II (получен пиролизом камфан-2-карбинилацетата; строение установлено окислением OsO_4 в гликоль и расщеплением ацетатом свинца на V и CH_2O) окисляется CrO_3 в V, содержащий 6% VI и карбонильные фракции; окисление протекает по 2-му порядку. Механизм окисления II включает в себя окислительное присоединение CrO_4^{2-} по двойной связи в стадии, определяющей скорость. Промежуточно образующийся эфир 4-валентного хрома расщепляется по двум направлениям, давая V и эпоксид. Предполагается, что окисление I и разложение III может протекать через те же промежуточные продукты с 4-валентным хромом, которые разлагаются на смесь VI и V и смесь эпоксисей, дающих в свою очередь смесь C_{12}-кислот. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 40994. В. Якерсон

4491. К вопросу об электронном строении и реакционной способности свободных радикалов. Разумовский В. В., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1215—1217

С точки зрения теории электронной таутомерии объясняются различия в активности свободных радикалов. Так, падение активности в ряду $CH_3\cdot > C_2H_5\cdot >$ $>$ *н*-$C_3H_7\cdot >$ *изо*-$C_3H_7\cdot >$ *втор*-$C_4H_9\cdot$ связывается с падением электроотрицательности углеродных атомов в этом ряду и повышением энергии взаимодействия свободного электрона с ядром. Предложены объяснения низкой активности $CH_2{=}CHCH_2\cdot$, $C_6H_5CH_2\cdot$, $(C_6H_5)_3C\cdot$, $CCl_3\cdot$, $NO_2\cdot$ и других свободных радикалов. М. В.

4492. Синтезы активированных молекул: метилциклопропан. Нокс, Тротман-Диккенсон (Synthesis of activated molecules: methyl cyclopropane. Knox J. H., Trotman-Dickenson A. F.), Chemistry and Industry, 1957, № 30, 1039 (англ.)

Изучалась р-ция бирадикала CH_2: (I), полученного фотолизом кетена, с циклопропаном (II) и пропиленом (III). Полученные молекулы метилциклопропана (IV) обладают избыточной энергией в 86 и 78 *ккал* соответственно и могут изомеризоваться в бутены или превращаться в неактивные молекулы IV. При взаимодействии I с II и III получены: IV, бутен-1, *цис*- и *транс*-бутен-2, изобутен. Относительные кол-ва IV и бутенов зависят от давления. При низком давлении ($P \leqslant 10$ *мм* рт. ст.) смесь состоит преимущественно из бутенов, а при высоком из IV. Высокоактивные молекулы IV могут быть стабилизованы высоким давлением инертного газа (CO_2 или N_2). Аналогичные превращения испытывают и молекулы метилциклопентана, полученные из I и циклопентана. А. Слинкин

4493. Образование нафталинов из инденов. III. Замещенные метаны как источники карбенов. Парем, Туэлвс (Formation of naphthalenes from indenes. III. Substituted methanes as carbene precursors. Parham William E., Twelves Robert R.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 7, 730—734 (англ.)

В развитие предыдущих работ (см. сообщение II, РЖХим, 1957, 872) исследована возможность использования замещ. метанов $CHCl_2Br$ (I), $CHClBr_2$ (II), $CHCl_2F$ (III), $CHClF_2$ (IV), $CHCl_2COOC_2H_5$ (V), $CHCl_2COOC(CH_3)_3$ (VI), *n*-$BrC_6H_4COCHBr_2$ (VII) как возможных источников карбен-радикалов в р-ции с инденом (VIII) и *трет*-C_4H_9OK (IX). Установлено, что I дает с VIII и IX главным образом циклопропильное производство (X), продукт присоединения CCl_2: к VIII; тенденция к элиминированию из аниона I у Br^- в 6 раз сильнее, чем у Cl^-. При р-ции II, VIII и IX промежуточное циклопропильное производное выделить не удалось ввиду его термич. нестойкости. Перегонка с паром реакционной смеси приводит к эквимолярной смеси 2-бром- и 2-хлорнафталинов (XI), что указывает на близкую скорость элиминирования Br^- и Cl^- из циклопропильных производных. III, циклогексен (XII) и IX дают термически стойкий продукт присоединения CFCl : к XI. При р-ции III, VIII и IX также происходит образование CFCl; выделен 2-фторнафталин (XIII). При р-циях IV—VII с VIII и IX выделить индивидуальных продуктов не удалось. 0,172 моля I прибавляют в течение 20 мин. при 0—10° к смеси 0,174 моля VIII и 0,172 моля IX, перемешивают 75 мин. при 0—5°, оставляют на 12 час. при 25°, разбавляют 200 *мл* петр. эфира (XIV), фильтрат упаривают, непрореагировавший VIII удаляют при 60°/2—3 *мм*. Остаток хроматографируют на Al_2O_3. Выход X 33,5%, т. пл. 73—76°. Смесь 0,172 моля II, 0,174 моля VIII и 0,172 моля IX перемешивают при 0—10° 5 час., через 12 час., разбавляют 100 *мл* воды и перегоняют с паром. После хроматографирования выход смеси XI 70%, т. пл. 41—48°. Р-цию 0,16 моля III, 0,86 моля VIII и 0,087 моля IX проводят при —10°. Реакционную смесь разбавляют XIV и перегоняют с паром. После хроматографирования получают с выходом 24% промежуточный продукт, который обработкой спиртовым KOH переводят в XIII. Выход 7,6%, т. пл. 58—54°. Р-цию 0,074 моля III, 0,097 моля IX и 0,486 моля XII проводят при т-ре —15—20°. Время прибавления 1 час; перемешивание при т-ре —10° 3 часа. Реакционную смесь разбавляют 100 *мл* воды, экстрагируют эфиром. Выделяют с выходом 24,5% масло, быстро реагирующее с $KMnO_4$ и Br_2, т. кип. 158—159°/739 *мм*, $n^{25}D$ 1,4571—1,4577. К. Вацуро

4494. Присоединение метильных радикалов к этилену, пропилену, бутенам и высшим олефинам. Бакли, Шварц (The addition of methyl radicals to ethylene, propylene, the butenes and higher 1-olefines. Buckley R. P., Szwarc M.), Proc. Roy. Soc., 1957, A240, № 1222, 396—407 (англ.)

При 55—85° изучалась кинетика р-ции присоединения радикалов $CH_3\cdot$, полученных термич. разложением перекиси ацетила в р-ре изооктана, к этилену (I), пропилену (II), изобутену (III), *цис* (IV)- и *транс* (V)-бутену-2, бутену-1 (VI), пентену-1 (VII), гептену-1 (VIII), децену-1 (IX), гексадецену-1 (X), 3-метилбутену-1 (XI). Относительные константы скорости (ОКС) р-ции $CH_3\cdot$ с I и II (если скорость р-ции $CH_3\cdot$ с изооктаном принять за 1) не зависят от их конц-ии в пределах 0,75—2,75 мол% для I и 2,8—7,7 мол.% для II. ОКС для III, IV и V зависят от конц-ии олефина, что связано с конкурирующей р-цией отрыва атома водорода от олефина радикалом $\cdot CH_3$. ОКС при 64,9 и 85,0—85,2° соответственно равны для I 34,0, 35,5; II, —, 21,7; III, —, 33,3; IV, 6,9, 6,2; V, 3,4, 3,1; VI, 26,9, 24,9; VII 24,5, 17,3; VIII, 25,6, —; IX, 21,8 —; X, 25,0, —; XI, 22,8, —. Изменение сродства к $CH_3\cdot$ в ряду $I < II < III$ (с учетом статистич. фактора 2 для I) объясняется повышающейся стабильностью первичного, вторичного и третичного радикалов, образующихся при присоединении $CH_3\cdot$ к I, II и III соответственно. Присоединение $CH_3\cdot$ к IV и V характеризуется значительно более низкими ОКС, чем к I, II и III, из-за стерич. препятствий, обусловленных метильной группой у углеродного атома, атакуемого $\cdot CH_3$. Близкие значения ОКС для VI—XI указывают на независимость скорости присоединения $CH_3\cdot$ от характера радикала в алкенах-1. $E_{акт}$ в *ккал/моль* и частотные факторы (вычисленные из ОКС) соответственно равны: I, —0,6 и 13,0; II, —1,1 и 4,3; III, —0,5 и 16,2; IV, —1,9 и 0,4; V, —1,9 и 0,2. $CH_3\cdot$ также отрывает атомы H от алкенов с образованием CH_4 и непредельных радикалов, причем отрывают лишь атомы H, находящиеся в α-положении к двойной связи; для первичного, вторичного и третичного водородов ОКС соответственно равны 0,5, 5,3 и 22,1 при 65°, что является критерием подвижности этих атомов. А. Слинкин

4495. Реакция Вильгеродта. Кальтвассер (Die Willgerodtsche Reaktion. Kaltwasser Hans), Chem. Technik, 1957, 9, № 7, 392—395 (нем.)
Обзор. Библ. 74 назв. М. В.

4496. Словацкая химическая терминология. I. II. Номенклатура углеводородов. (Slovenská chemická terminológia. I. II. Názvoslovie uhl'ovodíkov.—), Chem. zvesti, 1957, 11, № 5, 313—315; № 7, 435—445 (словацк.)
Материалы подкомиссии по терминологии органич. химии, составленные в основном на основании Льежских правил номенклатуры. М. В.

4497 К. Основы органической химии. т. I. Чичибабин А. Е. Перев. с русск. (Podstawy chemii organicznej. T. I. Čičibabin A. E. Tłum. z ros. Warszawa, PWN, 1957, 791 s., il., 70 zł.) (польск.)

4498 К. Физические методы органической химии. Т. 5. Ред. Вайсбергер. А. Перев. с англ. М., Изд-во ин. лит., 1957, 445 стр., илл., 21 р. 40 к.

4499 Д. Изучение бромирования циклогексена по Вольфу — Циглеру с помощью соединений, меченных C^{14}. Холлендер (C^{14}-tracer study of the Wohlf-Ziegler bromination of cyclohexene. Hollander Marsha. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1956), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, 31, № 3, 442 (англ.)

4500 Д. Ориентация при нитровании ароматических нитрилов. Дуглас (Orientation in nitration of aromatic nitriles. Douglas Katherine Janvier. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1955), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, 31, № 3, 394—395 (англ.)

4501 Д. Ориентация при реакциях феноксантина и его производных. Эйдт (Orientation reactions of phenoxathin and its derivatives. Eidt Scott H. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1955), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, 31, № 3, 397—398 (англ.)

См. также: Строение органич. соед. 3488, 3491, 3525, 3538, 3560, 3578, 4548. Реакционная способность 3493, 3494, 4702. Механизмы и кинетика р-ций **см. раздел** *Кинетика* **и рефераты** 3528, 3571, 3580, 4645

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы *М. А. Атабекова, Н. С. Вульфсон, Б. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, Л. А. Хейфиц*

4502. Основные тиолы как катализаторы внутримолекулярной реакции Канниццаро. Францен (Basische Ttiole als Katalysatoren der intramolekularen Cannizzaroreaktion. Franzen V.), Chem. Ber., 1955, 88, № 9, 1361—1367 (нем.)
α-Кетоальдегиды диспропорционируются при добавлении N-диалкилцистеаминов $R_2NCH_2CH_2SH$ (I) в α-оксикислоты (ОК). I катализирует р-цию, не изменяясь в ходе процесса. Предложен механизм р-ции: $RCOCHO + OH^- \rightarrow [RCOCH(O^-)OH] \rightarrow [RCH(O^-)COOH] \rightarrow RCHOHCOO^-$. Миндальная к-та (II), полученная из фенилглиоксаля (III) в D_2O, не содержит D, связанного с углеродом. К 15 *г* свежеперегнанного III в 100 *мл* CH_3OH добавляют в атмосфере N_2 15 *г* I ($R = C_2H_5$), через 12 час. CH_3OH отгоняют, из остатка экстрагируют эфиром метиловый эфир II, выход 85%, т. пл. 57°. Аналогично получены другие ОК (приведены ОК, выход в *г*, т. кип. в °С/*мм*): этиловый эфир II, 11,8 *г* (из 15 *г* III), 144/14, т. пл. 29°; бутиловый эфир II, —, 113/1,5; бутиловый эфир молочной к-ты, 8,7 *г* (из 15 *г* III), 83/13. Из гидрата III в воде и N-(β-меркаптоэтил)-морфолина после подкисления 2 н. H_2SO_4 получена II, т. пл. 120° (из этилацетата-петр. эф.) 12 *г* III прибавляют к р-ру 20 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ в 100 *мл* диоксана, затем в атмосфере N_2 добавляют 15 *мл* этилмеркаптана (IV); через 12 час. IV отгоняют, остаток извлекают эфиром и подкисляют 2 н. H_2SO_4, получают этиловый эфир монотиоминдальной к-ты (V), т. кип. 125—126°/0,5 *мм*. V с NH_3 дает амид II, т. пл. 132° (из CH_3OH-воды). III с N-(β-меркаптоэтил)-пиперидином дает аддукт, т. пл. 92°. И. Цветкова

4503. Исследования в ряду метакриловой кислоты. Бибер (Études sur la série méthacrylique. Bieber Paul), Ann. chimie, 1954, 9, novembre-decembre, 674—709 (франц.)
Исследовано взаимодействие эфиров (I) и нитрила (II) метакриловой к-ты со спиртами и аминами, а также р-ция эфиров $CH_2XCH(CH_3)COOR$ (III, X — галоид) и эфиров α,β-дигалоидизомасляной к-ты (IV) с алкоголятами. I и II обладают меньшей реакционной способностью, чем соответствующие производные акриловой к-ты. Спирты реагируют с I в присутствии щел. катализаторов, основными направлениями р-ции являются алкоголиз сложноэфирной группы (переэтерификация) и, в меньшей степени, присоединение по $C{=}C$-связи. С увеличением мол. веса спиртов и усложнением их структуры выход продуктов присоединения снижается. CN-группа активирует сопряженную $C{=}C$-связь нитрилов II сильнее, чем COOR-группа в I. Взаимодействие III с алкоголятами проходит стадию I, которые далее реагируют, как описано выше. Амины реагируют с I в присутствии кислых катализаторов или без них, первой стадией р-ции является присоединение по $C{=}C$-связи, затем аминолиз COOR-группы (более медленный, чем алкоголиз); образующиеся β-аминоизобутирамиды при т-рах > 200° превращаются в замещ. амиды метакриловой к-ты. Скорость р-ции с аминами определяется их основностью и (меньше) строением, уменьшаясь в ряду пиперидино-диэтиламин-анилин-этиланилин. Р-ция IV с 1 молем алкоголята дает III; III (X = Cl) реагирует медленнее, чем III (X = Br). С 2 молями алкоголята R'ONa IV образуют равновесную смесь $(R'O)_2CHCH(CH_3)COOR$ (главный компонент) и $R'OCH{=}C(CH_3)COOR$. Промежуточно при этом получаются эфиры $CHX{=}C(CH_3)COOR$ с активной $C{=}C$-связью, быстро присоединяющие R'OH. В ходе исследования получены соединения: $CH_3OCH_2CH(CH_3)COR$ (R, т. пл. в °С): OH, т. кип. 209—210°; OCH_3, т. кип. 84°/120 *мм* ($n^{19}D$ 1,406); OC_4H_9-*н*, т. кип. 81—83°/15 *мм* ($n^{20}D$ 1,415, d_4^{20} 0,9275); NH_2, 42—42,5; NHC_6H_5, 90; $NHC_6H_4CH_3$-*n*, 85; $OCH_2COC_6H_4Br$-*n*, 63,5—64. $C_2H_5OCH_2CH(CH_3)COR$: OH, т. кип. 111°/15 *мм*; NHC_6H_5, 91; $NHC_6H_4CH_3$-*n*, 66—66,5 *н*-$C_3H_7OCH_2CH(CH_3)CONHR$: C_6H_5, 79; $C_6H_4CH_3$-*n*, 64—65 Эфиры $ROCH_2CH(CH_3)COOR$ (R, т. кип. в °С/*мм*, t°C, n^tD, d_4^t): CH_3, 148—149/760, 23, 1,404, 0,975; C_2H_5, 63,5/14, 20, 1,407, 0,9255; *н*-C_3H_7, 93/18, 21, 1,4145, 0,9091: *н*-C_4H_9, 12/16 (121°/760 *мм*), 19,5 1,4225, 0,9065 $ROCH_2CH(CH_3)CN$: CH_3, 76/40, 19,5, 1,404, 0,9076; C_2H_5, 75/14, 19,5, 1,407, 0,886; *н*-C_3H_7, 75/14, 19,5, 1,4?2, 0,875, *изо*-C_3H_7, 63/14, 19,5, 1,4078. 0,8686; *н*-C_4H_9, 89/16, 20 1,4175. 0,871; *трет*-C_4H_9, 75/14, 21,5, 1,412, 0,8622, $C_6H_5OCH_2CH(CH_3)COOCH_3$, т. кип. 136—140°/19 *мм*. $CH_2{=}C(CH_3)COOC_4H_9$-*н*, т. кип. 158—160°, 58—61°/20 *мм*, $n^{19}D$ 1,422. *n*-$C_4H_9OCH_2CH(CH_3)COOC_4H_9$-*н*, т. кип. 11?—123°/17 *мм*. $CH_2BrCH(CH_3)COOC_4H_9$-*н*, т. кип. 105°/16 *мм*. $C_5H_{10}NCH_2CH(CH_3)COOCH_3$, т. кип. 102—103°/18 *мм*, $n^{24}D$ 1,4488, d_4^{24} 0,9618; HCl-соль, т. пл. 156°; пикрат, т. пл. 103°; кислый оксалат, т. пл. 136°. $C_5H_{10}NCH_2CH(CH_3)_3COCH{=}C(CH_3)COOCH_3$, т. кип. 86—87°/14 *мм*. $C_5H_{10}NCH_2CH(CH_3)CH_2OH$, т. кип. 100°/13 *мм*, $n^{11,5}D$ 1,467, $d_4^{11,5}$ 0,9311; HCl-соль, т. пл. 145—146°; пикрат, т. пл. 107°; йодметилат. т. пл. 92—95°. $C_5H_{10}NCH_2CH(CH_3)CH_2OOCC_6H_5 \cdot HCl$, т. пл. 191°. $C_5H_{10}NCH_2CH(CH_3)CONC_5H_{10}$, т. пл. 44—45°, т. кип. 150—154°/2 *мм*;

HCl-соль, т. пл. 189—190°; пикрат, т. пл. 128°; кислый оксалат, т. пл. 146°. $CH_2=C(CH_3)CONC_5H_{10}$, т. кип. 117°/16 *мм*, $n^{23,5}D$ 1,487, $d^{23,5}$0,9826. $(C_2H_5)_2NCH_2CH(CH_3)COOCH_3$, т. кип. 77°/15 *мм*, $n^{22}D$ 1,425, d_4^{22} 0,9005; пикрат, т. пл. 90—90,5°. $(C_2H_5)_2NCH_2CH(CH_3)COOH$, т. пл. 84—86°. $(C_2H_5)_2NCH_2CH(CH_3)CON(C_2H_5)_2$, т. кип. 127—128°/15 *мм*, $n^{24}D$ 1,453, d_4^{24} 0,889. $C_6H_5NHCH_2CH(CH_3)COOCH_3$, т. кип. 152°/15 *мм*, $n^{17}D$ 1,5375, d_4^{17} 1,075; кислый оксалат, т. пл. 120°. $C_6H_5NHCH_2CH(CH_3)CONHC_6H_5$, т. пл. 122°. $CH_2=C(CH_3)CONHC_6H_5$, т. пл. 87°. **$CHBr=C(CH_3)COR$** (R, т. кип. в °C/*мм*, t° C, $n^t D$, d_4^t); 164/760, 20, 1,488, 1,4877; OC_2H_5, 180/760, 23, 1,477, 1,3856; Cl, 62—64/20; NH_2, т. пл. 109°, NHC_6H_5, т. пл. 102—103°; $NHC_6H_4CH_3$-*n*, т. пл. 88,5°. $CHCl=C(CH_3)COOCH_3$, т. кип. 140—143°/760 *мм*. $(CH_3O)_2CHCH(CH_3)CONH_2$, т. пл. 90°. $CH_3OCH=C(CH_3)COOH$, т. пл. 105,5—106°. $CH_3OCH=C(CH_3)COOCH_3$, т. кип. 175—176°/760 *мм*, $n^{18}D$ 1,460, d_4^{18} 1,070. $CH_3OCHClCCl(CH_3)COOCH_3$, т. кип. 88—91°/15 *мм*. $(NO_2)_2C_6H_3NHN=CHCH(CH_3)COOCH_3$, т. пл. 99,5—100°. $C_2H_5OCH=C(CH_3)COOH$, т. пл. 107—107,5°. $C_2H_5OCH=C(CH_3)COOC_2H_5$, т. кип. 196—198°/760 *мм*. $C_2H_5OCOCH_3ClCCl(CH_3)COOC_2H_5$, т. кип. 100—103°/18 *мм*, $(NO_2)_2C_6H_3NHN=CHCH(CH_3)COOC_2H_5$, т. пл. 109°. $(CH_3)_3COCH=C(CH_3)COOH$, т. пл. 117—117,5°. $n^{16}D$ 1,4555, d_4^{16} 0,983. $C_6H_5OCH=C(CH_3)COR$: OH, т. пл. 109°; OCH_3, т. кип. 121°/4 *мм*, $n^{19}D$ 1,540, d_4^{19} 1,111; Cl, т. кип. 142—143°/14 *мм*, NH_2, т. пл. 100°; NHC_6H_5, т. пл. 152—153°. $C_6H_5OCH=CHCH_3$, т. кип. 71°/15 *мм*. $n^{19}D$ 1.525, d_4^{19} 0,9713. В. Руденко

4504. Этинилирование. I. Реппе (Äthinylierung. I. Repppe Walter), Liebigs Ann. Chem., 1955, 596, 1—11 (нем.)

Этинилирование (Э) — конденсация $RC\equiv CH$ с аминами, N-α-оксиалкиламинами и карбонильными соединениями. Катализатор Э (К) — силикагель с добавкой сахара, крахмала — прокаливают при 800°, насыщают $Cu(NO_3)_2$ и $Bi(NO_3)_2$ в HNO_3 (до 12% Cu и 3% Bi в К), прокаливают при 450—500°, пропускают 12 час. (60—90°) сильно разб. CH_2O и смесь C_2H_2 с N_2 (5 *ат*, % C_2H_2 постепенно повышают от 10 до 90). Образование купрена подавляется J_2, Hg или BiO. К устойчивее при повышенном давлении C_2H_2. Меры предосторожности при работе с К: полное отсутствие воздуха, невысокая конц-ия К и т-ра р-ции, давление в коммуникациях выше, чем в реакторе, непосредственно сообщающемся с улицей, К всегда должен быть покрыт жидкостью. И. Котляревский

4505. Этинилирование. II. Реппе (Äthinylierung. II. Reppe Walter), Liebigs Ann. Chem., 1955, 596, 12—25 (нем.)

В присутствии Cu-катализатора C_2H_2 конденсируется с N-α-оксиалкиламинами (получаются в процессе р-ции из аминов и карбонильных соединений) по схеме: $RR'NH + R''CHO + C_2H_2 \rightarrow RR'NCHR''C\equiv CH$ (I); побочно образуются $RR'NCHR''C\equiv CCHR''NRR'$ (II). Р-ция аминов $RR'NH$ с 2 молями C_2H_2 приводит к в-вам $RR'NCH(CH_3)C\equiv CH$ (III), которые могут быть изомеризованы в диены $CH_2=C(NRR')CH=CH_2$ (IV). I и III гидратируются в аминокетоны вида $RR'NCHR''COCH_3$ (V). К 50%-ному р-ру 450 *г* $(CH_3)_2NH$ добавляют 822 *г* CH_3COOH, затем 40 *г* $(CH_3COO)_2Cu$ в 972 *г* 40%-ного CH_2O и при 30—40° насыщают в автоклаве смесью N_2 (5 *ат*) и C_2H_2 (10 *ат*) до поглощения 280 *г* C_2H_2. Нейтрализуют, извлекают эфиром 580 *г* I, $R = R' = CH_3$, $R'' = C_3H_7$, т. кип. 135—136°. Так же (18 *ат*, 30 час.) из т. кип. 178—180°. Так же из 1320 *г* $(C_2H_5)_2NH$, 2210 *г* 40%-ного CH_2O, 2400 *г* CH_3COOH и 120 *г* $(CH_3COO)_2Cu$ получено 1200 *г* I, $R = R' = C_2H_5$, $R'' = H$ (Ia), т. кип. 120—121°, и 170 *г* II, $R = R' = C_2H_5$, $R'' = H$, т. кип. 109—111°/10 *мм*; из *изо*-$C_4H_9NH_2$ получен I, R = *изо*-C_4H_9, $R' = R'' = H$, т. кип. 134—136°, из 516 *г* (*н*-$C_4H_9)_2NH$, 300 *г* р-ра CH_2O, 252 *г* CH_3COOH и 10 *г* Cu_2Cl_2 получено 530 *г* I, R = R' = *н*-C_4H_9, $R'' = H$, т. кип. 87—89°/19 *мм*, и 60 *г* II, R = R' = *н*-C_4H_9, $R'' = H$, т. кип. 171—173°/3 *мм*. 500 *г* 50%-ного $(CH_3)_2NH$, 225 *г* CH_3CHO, 1370 *г* HCOOH и 10 *г* Cu_2Cl_2 насыщают смесью N_2-C_2H_2, 2 : 3, при 20 *ат* и 25°; получен I, $R = R' = R'' = CH_3$, т. кип. 95—96°. Аналогично (40°, 15 *ат*, C_2H_2-N_2, 2 : 1, 8 час.) получен I, $R = R' = CH_3$, $R'' = C_3H_7$, т. кип. 135—136°. Так же (18 *ат*, 30 час.) из 225 *г* $(CH_3)_2NH$, 530 *г* C_6H_5CHO, 330 *г* CH_3COOH и 10 *г* Cu_2Cl_2 получено 600 *г* I, $R = R' = CH_3$, $R'' = C_6H_5$, т. кип. 69°/1 *мм*. Р-р $(CH_3)_2C(OH)N(CH_3)_2$ и Cu_2Cl_2 насыщают C_2H_2 при 80°; $(CH_3)_2NC(CH_3)_2C\equiv CH$, т. пл. 97—98° (возогнан). Кипятят 30 *г* параформа, 80 *г* диоксана, 73 *г* $(C_2H_5)_2NH$, 71 *г* бутин-1-ола-3-и 30 *г* $ZnCl_2$, выход $(C_2H_5)_2NCH_2C\equiv CCH(OH)CH_3$ 25 *г*, т. кип. 118—122°/20 *мм*. 400 *г* $(C_2H_5)_2NH$, 700 *г* тетрагидрофурана (ТГФ) и 100 *г* катализаторной пасты (133 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 6 *л* воды, 550 *г* 20%-ного NH_3 и 408 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ насыщают C_2H_2, осадок разбавляют ТГФ) встряхивают 80 час. при 20 *ати* N_2-C_2H_2, 1 : 1 и 90—100°, выход III, $R = R' = C_2H_5$, 50%, т. кип. 127—128°, т. пл. 10°. Из 465 *г* $C_6H_5NH_2$ в 1,2 *л* спирта, 180 *г* CH_3COOH и гидрохинона с К (20°, 25 *ат*, C_2H_2-N_2, 3 : 2, периодич. нагревание до 60°) выделяют 180 *г* III, $R = C_6H_5$. $R' = H$ (IIIa). Так же получены III, $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$, т. кип. 116°/15 *мм*, и III, $R = C_6H_5$, $R' = C_2H_5$, т. кип. 120—122°/15 *мм*. Из 50 *г* *н*-$C_4H_9NH_2$ и 5 *г* Cu_2Cl_2 в тетралине (20 *ат*, C_2H_2-N_2, 2 : 1, 100—110°) дали 47 *г* III, $R = C_4H_9$, $R' = H$ (IIIб), т. кип. 148°, 49°/10 *мм*. Кипячением IIIб с $NaHSO_3$ в воде получена 3-*н*-бутиламинобутан-1,2-дисульфокислота. Так же, как IIIб синтезированы: III, $R = C_6H_5CH_2$, $R' = H$; III, R = цикло-C_6H_{11}, $R' = H$, т. кип. 58—60°/5 *мм*, т. пл. 44°; III, RR'N = пирролидил, т. кип. 67—68°/35 *мм*; III, RR'N = пиперидил, т. кип. 58—59°/12 *мм*; III, $RR'N = (CH_2)_6NH$, т. кип. 82—83°/15 *мм*. Гидратацию III и I ведут в конц. или 50%-ной H_2SO_4 в присутствии Hg^{2+}. 200 *г* Ia вносят при 70° в 500 *г* 50%-ной H_2SO_4 + 5 *г* HgO, через 1 час выделяют 120 *г* V, $R = R' = C_2H_5$, $R'' = H$, т. кип. 156—158°, 61—63°/23 *мм*. Перечисляются R, R', R'' в V, т. кип. в °C: CH_3, CH_3, H, 123—124; C_2H_5, C_2H_5, CH_3, 168; C_4H_9, H, CH_3, 74—76/18 *мм*; C_6H_5, H, CH_3, 87/1 *мм*, т. пл. 40°; C_6H_{11}-цикло, H, CH_3, 72—75/2 *мм*; C_6H_{11}-цикло, C_6H_{11}-цикло, CH_3, 154/9 *мм*, т. пл. 66°; RR'N = пирролидил, $R''' = CH_3$, 189—191. 30 *г* IIIa проводят (1 час, 250°) над 1%-ной Fe_2O_3/Al_2O_3, выход IV, $R=C_6H_5$, $R'=H$, 22 *г*, т. кип. 112—115°/10 *мм*; так же получены IV, $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$, т. кип. 250—260°, 123—126°/10 *мм*, и IV, $R = C_6H_5$, $R' = C_2H_5$, т. кип. 126—129°/10 *мм*. И. Котляревский

4506. Этинилирование. III. Реппе (Äthinylierung. III. Reppe Walter), Liebigs Ann. Chem., 1955, 596, 25—38 (нем.)

Сжатый C_2H_2 реагирует с RCHO и RR'CO, образуя спирты $RCH(OH)C\equiv CH$ (I) и $RR'C(OH)C\equiv CH$ (II) и диолы $RCH(OH)C\equiv CCH(OH)R$ (III) и $RR'C(OH)C\equiv CC(OH)RR'$ (IV). Р-цию с RCHO катализирует $CuC\equiv CH$(К) (поддерживать pH 2—7), а с RR'CO — щелочи. I, II и аминоалкины в тех же условиях дают с RCHO несимметричные γ-алкиндиолы и γ-аминоалкины. 40 *г* Cu_2Cl_2, 100 *г* фуллеровой земли (ФЗ) и 1 *л* воды насыщают (80—90°, 30 мин.) C_2H_2, К отмывают от Cl^-. 500 *г* 30%-ного CH_2O, 1,5 *л* тетрагидрофурана, 21 *г* К и 50 *г* ФЗ насыщают C_2H_2 (23 часа, 5 *ат*, C_2H_2-N_2, 1 : 2, 100°) получают I, R = H (Ia), 62%; III, R = H (IIIa), 30%. 0,5 *л* 30%-ного CH_2O и К (из 15 *г* Cu_2Cl_2 и 15 *г* $CaCO_3$, осаждение C_2H_2 при 80°) насыщают 12 час., 100° и 15 *ат*, C_2H_2-N_2, 1 : 2, выход IIIa 95%. 800 *г* CH_3CHO, 0,4 *л* воды и 290 *г* смеси К-ФЗ (42 : 100) дали (15 *ат*, C_2H_2-N_2, 2 : 1, 125°, 22 часа) 230 *г* I, $R = CH_3$, т. кип. 107,5°; азеотроп с водой, т. кип. 93°, и ~ 100 *г* III, $R = CH_3$, т. кип. 105°/0,4 *мм*, т. пл. 71—72°. Из Ia

и CH_3CHO (вода, 50 *г* K/$CaCO_3$, pH 5,5, 10 *ат* N_2, 12 час., 130°) или **I**, R = CH_3 и CH_2O получают пентин-2-диол-1,4, т. кип. 134—136°/10 *мм*, 110—112°/1,5 *мм*. Так же из **II**, R = R' = CH_3, получают 2-метилпентин-3-диол-2,5, 80%, т. кип. 102—104°/2 *мм*. Аналогично **I**, R = CH_3, из 1 *кг* C_3H_7CHO получают 400 *г* **I**, R = C_3H_7 (56—58°/10 *мм*), и 100 *г* **III**, R = C_3H_7 (112—114°/2—3 *мм*), из 1,1 *кг* $C_6H_{13}CHO$ (K высушен диоксаном) — 100 *г* **I**, R = C_6H_{13} (63—64°/2 *мм*), и 65 *г* **III**, R = C_6H_{13} (170°/1—2 *мм*), из $CH_3CH=CHCHO$ получен **I**, R = C_4H_5 (т. кип. 153—154°), и **III**, R = C_4H_5 (103—105°/1 *мм*), а из 1250 *г* C_6H_5CHO — 105 *г* **I**, R = C_6H_5 (92—93°/2 *мм*, т. пл. 35—36°). 250 *г* формалина, 75 *г* $CH_2=CHC\equiv CH$, 10 *г* $(HCOO)_2Cu$ и 10 *г* $CaCO_3$ (25 час., 100°, 10 *ат* N_2) дали 40 *г* пентен-1-ин-3-ола-5, 35—36°/1 *мм*. Кипятят 20 час. 83 *г* $(CH_3)_2NCH_2C\equiv CH$ с 100 *г* формалина, 1 *г* $CaCO_3$ и 5 *г* CuOH получают $(CH_3)_2NCH_2C\equiv CCH_2OH$, 45 *г*, 74°/0,6 *мм*. Так же получены $(C_2H_5)_2NCH_2C\equiv CCH_2OH$ (84—87°/2 *мм*), *н*-$C_4H_9NHCH(CH_3)C\equiv CCH_2OH$ (93—95°/2 *мм*), $(C_2H_5)_2NCH(CH_3)C\equiv CCH_2OH$ (94—97°/2 *мм*), $C_6H_5NHCH(CH_3)C\equiv CCH_2OH$, $(CH_3)_2NCH_2C\equiv CCH(OH)CH_3$ (95°/2 *мм*). Смесь 800 *г* ацетона, 0,8 *л* воды и 30 *г* KOH насыщают C_2H_2-N_2, 3 : 1 (100°, 20 *ат*), нейтрализуют CO_2, получают 110 *г* **II**, R = R' = CH_3, т. кип. 104—105°; азеотроп с водой, т. кип. 90°, 42 *г* **IV**, R = R' = CH_3, т. кип. 113°/15 *мм*, т. пл. 96°. Так же получены **II**, R = CH_3, R' = C_2H_5 (т. кип. 117—120°), **II**, R = R' = *н*-C_3H_7 (CH_3ONa в CH_3OH, C_2H_2-N_2, 2 : 1, 15 *ат*, 95°) (147—160°/13 *мм*, т. пл. 124—125°), и **II**, R,R' = C_6H_{11}-цикло, 79—80°/18 *мм*, т. пл. 32°, и **IV**, R,R' = C_6H_{11}-цикло, 185—193°/16 *мм*, т. пл. 112—113°. И. Котляревский

4507. Этинилирование. IV. Реппе (Äthinylierung. IV. Reppe Walter), **Liebigs Ann. Chem., 1955, 596, 38—79** (нем.)

α-Алкинолы (**I**) гидрируются до алканолов или α-алкенолов (**II**). На Fe, полученном нагреванием $Fe(CO)_5$, $HC\equiv CCH_2OH$ (**III**) дает $H_2C=CHCH_2OH$ и C_3H_7OH, а его гомологи гидрируются только до **II**. Над Pd при pH 2—6 **I** образуют C_2H_5CHO или метилкетоны. $HOCH_2C\equiv CCH_2OH$ (**IV**) гидрируется в $HO(CH_2)_4OH$ (**V**) или в $HOCH_2CH=CHCH_2OH$ (**VI**), или в C_4H_9OH; при непрерывном процессе гидрирования **IV** в **V** применяют Ni/кизельгур с добавкой Cr_2O_3 или MnO. При 150—200° **IV** гидрируется в C_4H_9OH на Cu, нанесенной на дегидратирующие носители. Гомологи **IV** легко гидрируются до замещ. **V**, а при повышенных т-рах — до одноатомных спиртов и кетонов. **IV** и **V** гидрируют над Ni, Pt, Pd или Cu-Cr_2O_3 с примесью H_3PO_4, H_3BO_3, Na_2HPO_4 или пиперидина или с добавкой 3—5% CO к H_2. Гомологи **IV** гидрируются при 100° и 200 *ат* на Fe до алкендиолов. **I** гидратируются в α-оксикетоны, а с низшими спиртами дают 2,5-диалкокси-2,5-диметил-1,4-диоксаны. Перегруппировка **I** и дегидратация α-оксикетонов дает непредельные кетоны. Эфиры γ-алкиндиолов гидратируются в эфиры γ-алкандиолонов. γ-Алкиндиолы изомеризуются (Hg^{2+}) в оксиметилвинилкетоны, которые легко присоединяют воду, спирты, к-ты и амины. Гидратация **IV** в воде дает $HOCH_2CO(CH_2)_2OH$ (**VII**), в разб. спиртах — 4-алкоксибутанол-1-оны-2, а в абс. спиртах — ацетали 2,5-дикетодиоксана-1,4. Сложные эфиры **VII** получают при этерификации **VII** или при присоединении воды к сложным эфирам **IV** либо, присоединяя к-ту к $HOCH_2COCH=CH_2$ (**VIII**); моноэфиры **VIII** получают отщеплением при нагревании 1 молекулы к-ты от диэфиров **VII**. Продукты гидратации **I** и γ-алкиндиолов в мягких условиях окисляются в замещ. глиоксали. Если **VII** окислять $CuSO_4$ в присутствии NH_3 и HCHO, то получают β-оксиэтилимидазол, который далее превращают в гистамин. Двувторичные γ-алкиндиолы изомеризуются в α-дикетоны; из γ-алкиндиолов и спиртов образуются эфиры α-оксикислот. В присутствии Hg^{2+} **III** присоединяет HCl (т-ра до 85°), образуя $CH_2=CHClCH_2OH$; кипячение **III**, **IV** и $(CH_3)_2C(OH)C\equiv CH$ с водн. $NaHSO_3$ дает Na-соли пропанол-1-дисульфокислоты-2,3, бутандиол-1,4-дисульфокислоты-2,3 и 2-метилбутанол-2-дисульфокислоты-3,4. **I** дают обычные р-ции OH-группы и окисляются (CuCl, O_2 воздуха) в алкадииндиолы, при окислении смеси **I** получаются симметричные и несимметричные диацетилены. Эфиры **I** и **IV** с $C_6H_5SO_3H$ или n-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (ТСК) служат для обменной р-ции с ArOH и ароматич. аминами. С эквивалентным кол-вом $SOCl_2$ **IV** дает $OSO-O-CH_2C\equiv CCH_2-$
$OSO-OCH_2C\equiv CCH_2$, т. пл. 196—197°, а с избытком $SOCl_2$ — $ClCH_2C\equiv CCH_2Cl$, где атомы Cl подвижны. Водн. р-р $HC\equiv CCH(OH)CH_3$ гидрируют над Fe (50°, 100 *ат*) до $H_2C=CHCH(OH)CH_3$, т. кип. 97°; азеотроп с водой, т. кип. 85—86°. Так же получены $H_2C=CHC(CH_3)_2OH$, т. кип. 99°, $H_2C=CHC(C_2H_5)(CH_3)OH$, т. кип. 118°, и 1-винилциклогексанол-1, т. кип. 77°/20 *мм*, т. пл. 4°. 200 *г* $HC\equiv CC(CH_3)_2OH$ (5 *г* Ni, 50 *ат*, затем 200 *ат*, 80°) дали 185 *г* $C_2H_5C(CH_3)_2OH$, т. кип. 102°; так же получены $(C_2H_5)_2C(CH_3)OH$, т. кип. 124°, и 1-этилциклогексанол-1, т. кип. 93°/40 *мм*. 0,5 *кг* кизельгура (3% Fe и 0,6% сульфатной S) пропитывают 5 *г* $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ в 0,2 *л* воды, упаривают, восстанавливают H_2 при 200°. Через 100 *мл* этого контакта пропускают 50 *г* водн. **III** (70%), 40 *л* H_2 (105°), получают C_2H_5CHO. 1,5 *кг* 30%-ного **IV** гидрируют с 50 *г* Ni (40—60°, 200 *ат*), получают 500 *г* **V**; *бис*-уретан, т. пл. 198—200°. **V**, параформ и $FeCl_3$ (4 часа, 100°) дают $CH_2(CH_2)_3$-
OCH_2O, т. кип. 117°. Гидрированием алкиндиолов над Fe получены: **VI** (диацетат, т. кип. 108—110°/13 *мм*; ацеталь $C_5H_8O_2$, т. кип. 126°, аддукт с антраценом (т-ра р-ции 250°), $C_{18}H_{18}O_2$, т. пл. 221°, его диацетат, т. пл. 135°, $CH_3CHOHCH=CHCHOHCH_3$ (т. кип. 109—111°/6 *мм*; аддукт с антраценом, $C_{20}H_{22}O_2$, т. пл. 213°, и $(CH_3)_2C(OH)CH=CHC(CH_3)_2OH$, т. кип. 120—122°/20 *мм*, т. пл. 77°. Гидрированием над Ni получены $HO(CH_2)_3CHOHCH_3$ (125—128°/15 *мм*, 104°/1,5 *мм*), $CH_3CHOH(CH_2)_2CHOHCH_3$ (диацетат, 114°/15 *мм*), $(CH_3)_2COH(CH_2)_2C(CH_3)_2OH$ 117—118°/15 *мм*, т. пл. 91°), 1,2-ди-(1'-оксициклогексил)-этан, 145°/2 *мм*, т. пл. 128—130°. *Бис*-оксициклогексилацетилен в CH_3OH дает (Pd/кизельгур, 20°, давление) 1,2-ди-(1'-оксициклогексил)-этилен, т. пл. 154°. 1,5 *кг* 30%-ного **III**, 50 *г* $HgSO_4$ и 5 *г* конц. H_2SO_4 при 70° дают 350 *г* CH_3COCH_2OH, 49—51°/15 *мм*. К кипящей смеси 5 *г* HgO, 2 *г* $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ и 66 *г* CH_3OH прибавляют 56 *г* **III**; выход 2,5-диметил-2,5-диметокси-1,4-диоксана 55 *г*, т. пл. 126—128°. 2,5-диметил-2,5-диэтокси-1,4-диоксан, т. пл. 73—74°. 105 *г* $HC\equiv CCH_2OCH_3$, 3,5 *г* $HgSO_4$ и 70 *мл* воды (кипение) дали 100 *г* $CH_3COCH_2OCH_3$, т. кип. 114—116°. При 130 *мм* в колбу подают $HC\equiv CCHOHCH_3$ с водой и 3—5% $HgSO_4$, воду отгоняют с 2,5-диметил-ТГФ и получают ацетоин. 100 *г* $CH_3OCH_2C\equiv CCH_2OCH_3$ и 32 *г* $HgSO_4$ в 0,4 *л* воды (1 час, 80°) дали $CH_3OCH_2CO(CH_2)_2OCH_3$ (83—85°/17 *мм*). Смесь 5 *г* HgO, 1,5 *г* CCl_3COOH, 5 *г* $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ (60°) вносят в 100 *г* **IV** в 400 *г* этилацетата (кипятят 1 час, вакуум, 45°), нейтрализуют Na_2CO_3, получают 20 *г* **VIII**, т. кип. 45°/10 *мм*. 172 *г* **IV**, 1,5 *л* воды, 9 *г* $HgSO_4$ и 20 *г* конц. H_2SO_4 (50—60 час., 30°) дали 120 *г* **VII**, 108—110°/0,5 *мм*. Выход **VII** из **VIII** (10%-ный р-р **VIII** изомеризуют конц. H_2SO_4 при 30°) 65%. Кипячение **VII** с $(CH_3CO)_2O$ дает $CH_3COOCH_2COCH=CH_2$ (81°/12 *мм*, полимеризуется), который с *n*-$C_6H_5CH_2NHC_6H_4OH$ образует 2-ацетоксиацетил-6-ацетоксиметил-2,3-дигидропиран, т. кип. 171°/1 *мм*, т. пл. 49°. **IV** в CH_3OH выдерживают с HgO + $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ при 30°, образовавшийся 2,5-диметокси-2,5-*бис*-(β-метоксиэтил)-1,4-диоксан, т. пл. 82°, нагревают с 0,5 *л* 1%-ной H_2SO_4, нейтрализуют и

получают $CH_3O(CH_2)_2COCH_2OH$, 84—87°/7 *мм*. $C_2H_5O(CH_2)_2COCH_2OH$, 104—106°/16 *мм*; *изо*-$C_3H_7O(CH_2)_2$-$COCH_2OH$, 94°/5 *мм*. Гидратацией 165 *г* гексин-3-диола-2,5 (**IX**) р-ром $HgSO_4$ + 25 *г* конц. H_2SO_4 в 0,9 *л* воды (24 часа, 25°) получают $CH_3CHOHCOCH_2CHOHCH_3$, 96—98°/2 *мм*. Из $CH_3CHOHC{\equiv}CCH_2OH$ и $HgSO_4$ в воде (60°/130 *мм*) получен $CH_3CH{=}CHCOCH_2OH$ или $CH_2{=}$$=CHCOCH_2CH_2OH$, т. кип. 75°/18 *мм*. Из 200 *г* **IX**, 0,8 *л* воды, 10 *г* $HgSO_4$ и 60 *г* 17%-ной H_2SO_4 (30—35°, 8 час.) получают 140 *г* гексен-2-ол-5-она-4, 48°/2 *мм*. 25%-ный **III** пропускают (330°, 80 *мл/час*) над $Cu/Cr_2O_3/SiO_2$ (20 : 2 : 78), восстановленный H_2 при 200—250°, выход акролеина 63%. $HC{\equiv}CCHOHCH_3$ над графитом, обработанным 6% H_3PO_4 и 50% NaH_2PO_4 (280—300°), дает 50% $CH_3COCH{=}CH_2$. 1-этинилциклогексанол-1 кипятят с 40%-ной H_2SO_4; 1-ацетилциклогексен-1, т. кип. 73—75°/10 *мм*. Гидрирование водн. ацетоина (Ni, 20°, 200 *ат*) дает бутандиол-2,3 (т. кип. 179°), а водн. $HOCH_2COOH{=}CH_2$—$HOCH_2CHOHC_2H_5$ (**X**), т. кип. 191°, 96—97°/10 *мм*; диацетат, 85—90°/2 *мм*. **X** получен также из водн. **VII** (Ni, 100 *ат* H_2, 150°). **VII** (60—100°, 200 *ат* H_2) дает $HOCH_2CHOH(CH_2)_2OH$ (130—131°/1 *мм*); ацеталь, $C_5H_{10}O_3$, т. кип. 198—199°, 67—68°/0,1 *мм*. Гександиол-2,5-он-3 (Ni-Cr_2O_3, 100°, 200 *ат*) дает гександиол-2,3 (102°/0,7—0,8 *мм*) и немного гексантриола-2,3,5 (140—150°/0,7 *мм*). При гидрировании (40—120°, давление) $RO(CH_2)_2COCH_2OH$ на Ni получены $RO(CH_2)_2CHOHCH_2$-OH (R, т. кип. в °C/*мм*): CH_3, 116/12; C_2H_5, 122/10; *изо*-C_3H_7, 126—127/10 и *трет*-C_4H_9, 110—111/4. Из C_2H_5-$CHOHCH_2OH$ и ТСК (160°) получено немного C_3H_7CHO, 2,5-диэтил-1,4-диоксан (62°/21 *мм*). От смеси бутандиола-2,3 или бутантриола-1,2,4, ТСК и $KHSO_4$ отгоняют 2,3,5,6-тетраметил-1,4-диоксан (т. кип. 138—139°) или 2,5-ди-β-оксиэтилдиоксан, 50%, 90°/20 *мм*. К водн. р-ру 3,8% $FeSO_4$, 41,4% $Fe_2(SO_4)_3$, 0,15% $HgSO_4$ и 1,2% H_2SO_4 добавляют 75 *г* бутин-1-ола-3, отгоняя диацетил (20 *г*). Перегонкой водн. р-ра $(CH_3)_2COHC{\equiv}CCOH(CH_3)_2$, H_3PO_4, $HgSO_4$ получают гександион-2,3 (82—85°/150 *мм*); диоксим, т. пл. 173°; Ni-диоксим, т. пл. 158—160°, и немного 2,5-диметил-3-кетофуранидина (94—95°/150 *мм*); семикарбазон (СК), т. пл. 168—171°. Смесь **IV**, $(CH_2OH)_2$ и $HgCl_2$ (135°) образует *бис*-этиленацеталь C_2H_5COCHO, 100—105°/12 *мм*, который гидролизуется 1%-ной H_2SO_4 при 90°; моноэтиленацеталь C_2H_5COCHO, 90—95°/12 *мм*. 0,5 *кг* $CuSO_4$, 4 *л* 10%-ного NH_3, 0,3 *л* формалина и 104 *г* **VII** нагревают (80°, 2 часа), осадок разлагают в воде H_2S, получают β-оксиэтилимидазол, 170—175°/1 *мм* (пикрат, т. пл. 144°), который обрабатывают $SOCl_2$ и спирт. NH_3, получая гистамин · 2HCl, т. пл. 236—238°; дипикрат, т. пл. 144°. Нагреванием **IV** с ROH и $ZnCO_3$ (3 часа, 200°) получены $C_2H_5CHOHCOOR$ (R, т. кип. в °C/*мм*): CH_3, 68/30; C_2H_5, 167—169; *н*-C_4H_9, 200—202; $CH_2{=}CHCH_2$, 85—86/20; $C_6H_5CH_2$, 170—175/33; C_6H_{11}-цикло, 145—150/37. Смесь 36,5 *г* CuCl, 120 *г* NH_4Cl, 440 *г* 14%-ного **III** перемешивают при 0° с O_2, добавляют по мере поглощения O_2 83%-ный **III** — всего 580 *г*, подкисляют HCl и извлекают эфиром 430 *г* гексадиин-2,4-диола-1,6 (**XI**), т. пл. 111—112°, гидрируется (Ni, 20°, 200 *ат*) в $CH_2OH(CH_2)_4CH_2OH$, т. кип. 143°/13 *мм*, т. пл. 41,5°. Аналогично **XI** получены: из бутин-1-ола-3 — смесь стереоизомеров октадиин-3,5-диола-2,7, т. пл. 69—90° (чистые изомеры, т. пл. 68—109), из $CH_2{=}CHC{\equiv}$$\equiv CH$ — октадиин-3,5-диен-1,7 (40°/3 *мм*), из $HC{\equiv}CCH_2$-$CH(CH_3)COOH$ — декадиин-4,6-дикислоту-1,10 (т. разл. >220°), из $CH_2{=}CHC{\equiv}CH$ и $(CH_3)_2C(OH){\equiv}CH$— 2-метилоктадиин-3,5-ен-7-ол-2, т. кип. 75°/3 *мм*. Прибавляют при −20° к 600 *мл* 24%-ного **III** 102 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 114 *мл* NaOH, получают 70 *г* ацетата **III**, т. кип. 110—112°. Так же получают ацетат бутин-1-ола-3, т. кип. 124—126°, ацетат пентин-1-ола-3 (с $(CH_3CO)_2O$ и ТСК, 75°), т. кип. 139—140°. Получены эфиры **III** и к-т (к-та, т. кип. эфира °C/*мм*): H_2CO_3, 97/20; $HOOC(CH_2)_4COOH$, 142—145/4; C_6H_5COOH, 102—107/9; *п*-$NO_2C_6H_4COOH$, т. пл. 88—90°; $C_6H_5SO_3H$, 140—142/2 (**XII**); ТСК, 161—162°/5 (**XIII**). Эфиры $HC{\equiv}CCH_2OR$ (R, т. кип. °C/*мм*): CH_3, 65; $CNCH_2CH_2$, 101—104/13; C_6H_5, 81—83/10; *о*-$NO_2C_6H_4$, т. пл. 78—79°; *п*-$NO_2C_6H_4$, т. пл. 118—120°; *о*-$NH_2C_6H_4$, 115—119/2 (обменной р-цией **XII** с *о*-CH_3-$CONHC_6H_4OH$, 90°, р-р NaOH); *п*-$CH_3CONHC_6H_4$, т. пл. 109—111°; *п*-$NH_2C_6H_4$, 118—120/4 (дает с 1-фенил-3-метилпиразолоном-5 азокраску $C_{19}H_{16}O_2N_4$); *о*-$OHCC_6H_4$, т. пл. 72—74° (обменная р-ция **XIII** с *о*-$OHCC_6H_4OH$); *п*-$HOOCC_6H_4$, т. пл. 212—214° (через **XIII**); β-$C_{10}H_{17}$, т. пл. 64—66° (через **XII**). Эфир **III** с *п*-HOC_6H_4OH, т. кип. 121—124°/13 *мм*. Эфир **III** с $O(CH_2CH_2OH)_2$, $C_7H_{12}O_3$, т. кип. 79—80°/14,5 *мм*. Аналогично эфирам **III** получены: $C_6H_5COOCH(CH_3)C{\equiv}CH$, т. пл. 27—29°; *п*-$CH_3C_6H_4SO_3CH(CH_3)C{\equiv}CH$, т. пл. 58—60°; диацетат **IV**, 106°/3 *мм*, диметиловый эфир **IV**, 58°/14 *мм* (из **IV** и $(CH_3)_2SO_4$); монометиловый эфир **IV**, 106°/30 *мм* (из **IV** и CH_3OSO_3H, 80°); диметиловый эфир **IX**, 86—88/19 *мм*. К 93 *г* $C_6H_5NH_2$ добавляют 196 *г* **XII**, охлаждая льдом, 100 *мл* ацетона, из р-ра отгоняют с паром N,N-дипропаргиланилин (**XIV**), который очищают ацилированием $(CH_3CO)_2O$, ацетат разлагают разб. HCl, и получают **XIV**, 94—96°/4 *мм*. 32 *г* $C_6H_5NHCH_3$ и 63 *г* **XIII** (без охлаждения, р-р Na_2CO_3) дают (очистка как у **XIV**) N-пропаргил-N-метиланилин (**XV**), 80—83°/4 *мм*, т. пл. 35—36°. Так же, как **XV** получены N-метил-N-бутин-1-ил-3-анилин, 76—78°/1 *мм*, N-пропаргил-N-β-оксиэтиланилин, 135—137°/2 *мм*, N-бутин-1-ил-3-N-β-оксиэтиланилин, 137—140°/3 *мм*. 344 *г* **IV** и 1,2 *кг* $SOCl_2$ (10—15° 12 час., затем 80°) дают 370 *г* $ClCH_2C{\equiv}CCH_2Cl$ (**XVI**), 65—66°/16 *мм*. Выше 100° взрывает. Так же получают 2,5-дихлор-2,5-диметилгексин-3, 60—70°/11 *мм*. 430 *г* пирролидина и 123 *г* **XVI** (3 часа, 20°) образуют 170 *г* 1,4-*бис*-пирролидилобутина-2, 116—116,5°/2,5 *мм*. Пиперидин и **XVI** (60—70°, 1 час, подщелачивание) дали 1,4-*бис*-пиперидилобутин-2, 160—161°/5 *мм*.

И. Котляревский

4508. Этинилирование. V. Реппе (Äthinylierung. V. Reppe Walter), Liebigs Ann. Chem. 1955, 596, 80—158 (нем.)

Бутандиол-1,4 (**I**) дегидратируется через стадию тетрагидрофурана (ТГФ) в бутадиен-1,3 (**II**). Первая стадия протекает на Al_2O_3, Cr_2O_3, $CaHPO_4$ (на Al_2O_3 возможен распад на C_3H_6 и CH_2O). Р-ция **I** → ТГФ проводится в жидкой фазе при нагревании с к-тами (H_3PO_4, H_2SO_4, $(COOH)_2$ и др.) или при pH 5, под давлением при 250° (катализаторы — окиси Al, Ti, Zr, W, Mo, гетерополикислоты, металлич. Cu и Ni). Дегидратации может подвергаться 30%-ный р-р **I** (без примеси соединений металлов I и II групп). Также дегидратируются гомологи **I** — бутен-2-диол-1,4 (**III**) в 2,5-дигидрофуран (**IV**), бутантриол-1,2,4 (**V**) и его гомологи в гомологи 3-окси-ТГФ (**VI**). Превращения ТГФ → **II** и **I** → **II** проводятся на фосфатном катализаторе. При хлорировании ТГФ получают 2,3-Cl_2-ТГФ (**VII**) и 2-(4′-хлорбутокси)-3-хлор-ТГФ (**VIII**). **VII** хлорируется при 100° в смесь полихлорфуранидинов (напр., гексахлор-ТГФ, т. пл. 40°). Атом Cl во 2-м положении **VII** легко замещается; **VII** присоединяет в присутствии $SnCl_4$ (40—80°) олефины и ацетилены, образуя, напр., 2-(2′-хлороктил)- и 2-(2′-хлордодецил)-3-хлор-ТГФ или соединения вида $O(CH_2)_2CHClCHCR{=}CRCl$, **VII** конденсируется с C_6H_6 и $C_{10}H_8$ и дает 2-C_6H_5-3-Cl-ТГФ (**IX**) и 2-(1′-нафтил)-3-хлор-ТГФ (**X**). Мочевина и тиомочевина образуют с **VII** 2-амино-5-(2′-оксиэтил)-оксазол (**XI**) или -тиазол (**XII**). Под действием HCl, $SOCl_2$, SCl_2 галоидоангидридов к-т цикл **VII** раскрывается, и образуются производные бутана, напр., $Cl(CH_2)_4Cl$ (**XIII**) и $O[(CH_2)_4Cl]_2$ (**XIV**). При пропускании HCN и ТГФ или **IV** над Al_2O_3 при 400° получается смесь $CH_2{=}$

$=CH(CH_2)_2CN$ (т. кип. 140—142) и C_5H_5N. Оба атома Cl в **XIII** обмениваются на RO-группы при р-ции с алкоголятами или фенолятами: с C_6H_5ONa при 150° образуется $C_6H_5O(CH_2)_4OC_6H_5$, т. пл. 97—98°. С KCN или NaCN **XIII** образует δ-хлорвалеронитрил (**XV**) или $CN(CH_2)_4CN$, выход которого снижается в присутствии Na_2CO_3 за счет образования 1-циан-2-циклопентанонимина. **XV** дает при гидролизе δ-валеролактон (**XVI**), гидрируется (100 *ат*, 70°) в присутствии NH_3 в пиперидин, образует с аминами δ-аминовалеронитрилы, с $NaNH_2$ — циклобутилцианид. **XVI** с NaCN дает $CN(CH_2)_4COOH$, при гидрировании эфиров которой в присутствии NH_3 получается ε-капролактам. **XIV** вступает в р-ции обмена, замещая Cl на группы OH, SH, NH_2, CN, образует диэфиры алифатич. к-т, превращается по Вюрцу (100°, в C_6H_6) в полиоктандиоловый-1,8 эфир, который окисляется HNO_3 в пробковую к-ту. Р-ция **III** или **IV** с $SOCl_2$ в $ZnCl_2$ дает $XCH_2CH=CHCH_2X$ (**XVII**), где X = Cl (**XVIIa**); **XVII** хлорируется при —10° в 1,2,3,3-тетрахлорбутан (т. кип. 203—206°, 92—93°/18 *мм*) с примесью 1,2,3,4-тетрахлорбутана (т. кип. 130—140°/50 *мм*, т. пл. 73°). Последний образуется наряду с 1,2, 2,4-тетрахлорбутаном (т. кип. 86—88°/8 *мм*) и пентахлорбутаном (т. кип. 102°/7 *мм*) при обработке **XVII** SO_2Cl_2 (80°, примесь $(C_6H_5COO)_2$). Обменными р-циями **XVII** получены **XVII**, где R = OAlk, CN, $NAlk_2$, SO_3Na. С избытком **III** из **XVIIa** образуется (NaOH, 120°) $HO(CH_2CH=CHCH_2O)_3H$ (диацетат, т. кип. 178—182°/1 *мм*) или $OCH_2CH=CHCH_2OCH_2CH=CHCH_2$ (**XVIII**). Хлорирование **IV** в $CHCl_3$ (т-ра < 10°) дает 3,4-Cl_2-ТГФ (т. кип. 156°, 59—61°/14 *мм*), а в водн. среде (0°, $CaCO_3$) — 3-Cl-4-HO-ТГФ (**XIX**); **XIX** с щелочами дает 3,4-оксидо-ТГФ (**XX**), легко превращающийся в различные $OCH_2CHRCHOHCH_2$ (**XXI**). Полученный из **XVIIa** 1,2,4-трихлорбутанол-3 (**XXII**) аналогично **XIX** переводят в оксидодихлорбутан, т. кип. 68—71°/3 *мм*, строение не установлено), а из $ClCH_2(CHOH)_2CH_2Cl$ и NaOH (кипячение в ТГФ) получают двуокись бутадиена (т. кип. 50—51°/23 *мм*). Моноокись бутадиена получена из 1-хлор-3,4-оксидобутана (**XXIII**) — продукта дегидрохлорирования $ClCH_2CHOHCH_2CH_2Cl$. **I** и ТГФ и их производные образуют с аминами соединения $CH_2(CH_2)_3NR$ (**XXIV**), бутиндиол и NH_3 — пиррол (над ThO_2/Al_2O_3), а тетрагидропиран — соединения ряда пиперидина. Исследованы р-ции замещения, дегидрирования и восстановительного расщепления **XXIV**, R = H. (**XXIVa**). Изучено окисление ТГФ и **IV** в жидкой и газовой фазе в производные янтарной (**XXV**) и малеиновой к-т. Пиролизом ангидрида **XXV** (200°, добавка C_6H_5COONa) получен дилактон γ-кетопимелиновой к-ты $OOC(CH_2)_2C(CH_2)_2COO$ (**XXVI**), т. кип. 170°/1 *мм*. Изучено также гидроксилирование алкенолов, алкендиолов и производных **IV** в многоатомные спирты, конденсация Фриделя — Крафтса с участием ТГФ, **XIII**, **XVIIa**. **I** превращают в ТГФ с колич. выходом: а) с 10%-80%-ной H_3PO_4, б) проведением над Cr_2O_3, 300—325°, объемная скорость (ОС) 0,077 $час^{-1}$, в) нагреванием 540 *г* 35%-ной водн. **I** с 2 *г* H_3PO_4 + + 2 *г* NH_4Cl 10 час. 280°. Азеотроп **II** с 5% воды, т. кип. 66°. 250 *г* пентандиола-1,4 перегоняют при 160° с 1 *г* H_3PO_4 и 1 *г* конц. H_2SO_4, выход 2-CH_3-ТГФ 80%. 300 *г* гександиола-2,5 кипятят 30 мин. с 30 *г* $K_2S_2O_7$, получают 220 *г* 2,5-$(CH_3)_2$-ТГФ, азеотроп с 13% воды, т. кип. 78°. 100 *мл* 20%-ного водн. 2,5-диметилгександиола-2,5 кипятят 2 часа с 5 *г* 89%-ной H_3PO_4 или 10 *г* $K_2S_2O_7$, получают 15 *г* 2,2,5,5-$(CH_3)_4$-ТГФ. Смесь 120 *г* 1,2-ди-(1′-оксициклогексил)-этана и 2 *мл* 25%-ной H_2SO_4 перегоняют при 150°/10 *мм*, получают 85 *г* 2,2,5,5-*бис*-(пентаметилен)-ТГФ, т. кип. 93—95°/2 *мм*. 80%-ный водн. **I** пропускают над контактом (К) (100 *г* NaH_2PO_4 + + 40 *г* H_2O + 8 *г* *н*-$C_4H_9OPO(OH)_2$ + 20 *г* графита нагревают до 160°) при 300—350°, ОС 0,1 $час^{-1}$; выход **II** 98%. Выход **II** из 60%-ного ТГФ (280°, ОС 0,25 $час^{-1}$, $C_4H_9OPO(OH)_2$ в К заменен на H_3PO_4) 90%. **IV** получают: а) перегоняя 50 *г* **III** с 2 *г* 20%-ной H_2SO_4 при 18 *мм* и 125—130° (баня), выход 17 *г*, т. кип. 63,5°, дает азеотроп с 7,5% воды; б) перегонкой при 140° **III** в токе HCl; дегидратацией **III** на Al_2O_3 (250°, ОС ~ 1 $час^{-1}$). Аддукт **IV** с антраценом (т-ра р-ции 220°), $C_{18}H_{16}O$, т. пл. 180°; в) аддукт с 9,10-дихлорантраценом (220°), $C_{18}H_{14}OCl_2$, т. пл. 165°. Из гексен-3-диола-2,5 (HCl-газ, 90°) получают 2,5-диметилдигидрофуран т. кип. 90—93°. 1,2-ди-(1′-оксициклогексил)-этилен с 1—3 *мл* 25%-ной H_2SO_4 (вакуум, 130°) дает 2,2,5,5-*бис*-(пентаметилен)-дигидрофуран, т. кип. 123—125°/16 *мм*. 320 *г* **V** насыщают при 50° HCl-газом и отгоняют в вакууме 250 *г* **VI** т. кип. 183°/740 *мм*, 93—95°/20 *мм*; ацетат, т. кип. 64°/12 *мм*; 3-тетрагидрофурилуретан (из **VI**, $COCl_2$ и NH_3), т. пл. 91°; N-фенил-3-тетрагидрофурилуретан, т. пл. 112°, гексаметилен-*бис*-(3′-тетрагидрофурилуретан), т. пл. 113°. 176 *г* **VI** и 1 *г* Na перемешивают при 30° с 125 *г* $CH_2=CHCN$, подкисляют H_3PO_4 и отгоняют 150 *г* β-(3-тетрагидрофурил)-оксипропионитрила, 108—110°/2 *мм*. К 70 *г* пентантриола-1,3,4 и 0,7 *г* конц. H_2SO_4 при 150°/вакуум добавляют по 100 *г* триола в час, отгоняя 3-HO-5-CH_3-ТГФ, т. кип. 183°, 90—91°/20 *мм*. В 800 *г* **VII** при 15—25° подают Cl_2 и за 8 час. 1,2 *кг* ТГФ, выход **VII** 3 *кг*, т. кип. 62°/20 *мм*. Смесь 156 *г* ТГФ и 280 *г* **VII** насыщают HCl-газом, выход **VIII** 100%, т. кип. 153°/24 *мм*. **VII** обрабатывают водой с $CaCO_3$ при 20°, т-ра кипения $O(CH_2)_2CHClCHR$ (**XXVII**), R = OH (**XXVIIa**) 92—95°/13 *мм*, 105—106°/21 *мм*, и побочное в-во — *бис*-(3-хлортетрагидрофуриловый) эфир, т. кип. 106°/0,6 *мм*. Нагреванием **VII** со спиртами получены эфиры **XXVIIa:** метиловый, т. кип. 150°, 50—51°/14 *мм*; этиловый, 60—62°/17 *мм*; *н*-бутиловый, 86—88°/15 *мм*; *н*-додециловый, 166—167°/1,2 *мм*; β-оксиэтиловый, 127—130°/12 *мм* (и 1,2-этилен-*бис*-(3′-хлортетрагидрофуриловый-2′) эфир, 140—145°/1 *мм*), диэфир **XXVIIa** и **I**, 168—169°/0,8 *мм*; моноэфир **XXVIIa** и **I**, 135°/0,5 *мм*; триэфир **XXVIIa** и глицерина, 205°/0,4 *мм*; триэфир **V** и **XXVIIa**, 150—180°/4 *мм*. Кипячением **VII** и лед. CH_3COOH получают ацетат **XXVIIa**, 110—115°/25 *мм*. **VII** нагревают (3 часа, 100°) с 40%-ным $NaHSO_3$, р-р упаривают в вакууме, получают Na-соль хлортетрагидрофурансульфокислоты. 140 *г* **VII** и 120 *г* CuCN нагревают (100°) и отгоняют с паром **XXVII**, R = CN, т. кип. 97—99°/21 *мм*; **XXVII**, R = COOH, т. пл. 91°, **XXVII**, R = $COOC_2H_5$, 100—106°/17 *мм*. В р-р 280 *г* **VII** в 1 *л* C_6H_6 пропускают BF_3 (5—10°), выход **IX** 154 *г*, т. кип. 123—132°/10 *мм*; с нафталином и $AlCl_3$ получают **X**, т. кип. 171—173°/0,5 *мм*. 141 *г* **VII** кипятят 4 часа с 76 *г* $(NH_2)_2CS$ и 0,4 *мл* воды и нейтрализуют NaOH, выход **XII** 110 *г*, т. пл. 98,5°; монохлоргидрат, т. пл. 227°; моноацетат, т. пл. 209°; диацетат, т. пл. 163—164°. **VII** и $(NH_2)_2CO$ дали хлоргидрат **XI**, т. пл. 207°; **XI**, т. пл. 132—133° (из сп.). При хлорировании 2-CH_3-ТГФ + 1% J_2 при 30—40° получают трихлорметил-ТГФ, т. кип. 110—112°/19 *мм*. ТГФ насыщают на холоду HCl-газом, через 48 час. получают 85% $Cl(CH_2)_4OH$, т. кип. 76—78°/15 *мм*. Смесь 360 *г* ТГФ, 10 *г* $ZnCl_2$ и 650 *г* $SOCl_2$ нагревают до 130°, выход **XIII** 560 *г*, т. кип. 55—56°/19 *мм*. 870 *г* ТГФ и 60 *г* H_2SO_4 нагревают с 750 *г* $SOCl_2$ 15 час. при 65—85°, добавляют 100 *г* $SOCl_2$, нагревают до 110°, получают 970 *г* **XIV**, т. кип. 125—128°/12 *мм*, и 94 *г* **XIII**. Смесь 1152 *г* ТГФ, 15 *г* H_2SO_4 и 1 *кг* $SOCl_2$ кипятят 72 часа, получают 550 *г* **XIV** и 270 *г* $(CH_2)_4[O(CH_2)_4Cl]_2$, т. кип. 144—

147°/0,6 *мм*. Нагреванием 95 *г* 3-C_2H_5O-ТГФ с 5 *г* $ZnCl_2$ и 120 *г* $SOCl_2$ до 80—90° получают 75 *г* $ClCH_2CH(OC_2H_5)(CH_2)_2Cl$, т. кип. 65—80°/8 *мм*, и 23 *г* 4,4-дихлор-2,2′-(3,3′)-диэтоксибутилового эфира, 140—145°/0,1 *мм*. Аналогично получены $ClCH_2CH(OCH_3)(CH_2)_2Cl$, 67°/8,5 *мм*, и 4,4′-дихлор-2,2′-(3,3′)-диметоксидибутиловый эфир. 258 *г* 2-CH_3-ТГФ и 12 *г* $ZnCl_2$ кипятят с 400 *г* $SOCl_2$, получают 220 *г* $Cl(CH_2)_3CHClCH_3$, 53—54°/11 *мм*, и $O[CH_3CHCl(CH_2)_3]_2$ 125—140°/10 *мм*. Также получены $ClCH_2CH(CH_3)(CH_2)_2Cl$, 46—66°/8—9 *мм*, и дихлордиметилдибутиловый эфир, 125—138°/8—10 *мм*. Из 2,5-$(CH_3)_2$-ТГФ получен $CH_3CHCl(CH_2)_2CHClCH_3$, т. кип. 170—172°, 59—62°/9—8 *мм*, из тетрагидропирана — $Cl(CH_2)_5Cl$, 75—76°/16 *мм*. Из **IV** получен **XVIIa** т. кип. 145°, 48—51°/11 *мм*, едкое в-во. Из **III**, насыщ. HCl при 40°, образуются **XVIIa** и 4-хлорбутен-2-ол-1; в р-ре C_6H_6 (80°) — только последний (т. кип. 75—76°/10 *мм*). 216 *г* ТГФ 10 *мл* воды и 490 *г* Br_2 (60—70°, 4 часа) дают 500 *г* $Br(CH_2)_4Br$, 90—93°/23 *мм*. Из тетрагидропирана также (3 часа, 80° и 3 часа, 120°) получают $Br(CH_2)_5Br$, 104—105°/18 *мм*. Из **IV** и HBr-газа при 40° получен **XVII**, R = Br, т. кип. 74—76°/14 *мм*, т. пл. 54°. 72 *г* ТГФ, 13 *г* H_2SO_4 и 148 *г* *н*-C_4H_9OH (5 час., 155°) дают 46 *г* $H_9C_4O(CH_2)_4OC_4H_9$ 116—120°/16 *мм*. Действием на ТГФ CH_3COCl (добавка Zn) получают $Cl(CH_2)_4OCOCH_3$, 90—92°/19 *мм*. Также получены $Cl(CH_2)_4OCOR$ (R, т. кип. в °С/*мм*): CH_2Cl, 124/17; н-C_3H_7 116—118/21; C_6H_5, 176—178/20; *n*-$NO_2C_6H_4$ (в присутствии $BiCl_3$), 167—172/0,7, т. пл. 38°; *n*-$CH_3C_6H_4SO_2$, 90—95/6. 180 *г* ТГФ насыщают HCl (35°, 12 час.), при 0—4° добавляют 250 *г* $COCl_2$, получают 120 *г* $Cl(CH_2)_4OCOCl$ (т. кип. 90°/10 *мм*), который с NH_3, $NH_2C_2H_4NH_2$ и $NH_2(CH_2)_6NH_2$ дает $Cl(CH_2)_4OCONH_2$, т. пл. 77°; $[CH_2NHCOO \times (CH_2)_4Cl]_2$, т. пл. 104°, и $[(CH_2)_3NHCOO(CH_2)_4Cl]_2$, т. пл. 94°. Из замещ. ТГФ или тетрагидропирана и хлоргидридов к-т в присутствии металлов получены (в-во, металл, т. кип. °С/*мм*): 1,2,4-трихлорбутилацетат, Mg, 154—158/50; 4-хлор-*н*-амилацетат, Zn, 92—95/21; диацетат пентандиола-1,4, Cu (р-ция с $(CH_3CO)_2O$, 240°, 12 час.), 123—126/22, при нагревании с CH_3COOH превращается в пентенилацетат, т. кип. 149—150°; диацетат хлорпентандиола, Zn (из тетрагидрофурилового спирта, в C_6H_6), 158—160/26; ацетат 4-хлорбутен-2-ола-1, Zn (из **IV**, в C_6H_6), 92—94/24. Хлорируют 650 *г* **XIII** + 83 *г* PCl_3 + 17 *г* P (120—160°), получают 1,2,4-трихлорбутан, т. кип. 74°/7 *мм*, 1,2,2,4-тетрахлорбутан, 86—88°/7 *мм*, 1,2,2,3,4-пентахлорбутан, 102°/7 *мм*, 1, 2,2,3,3,4-гексахлорбутан, 115°/7 *мм*, и гептахлорбутан, 125°/7 *мм*. К 380 *г* **XIII** в 0,7 *л* *н*-C_4H_9OH при 100—120° добавляют 200 *г* KCN; выход **XV** 140 *г*, т. кип. 100—103°/16 *мм*, и 12 *г* $CN(CH_2)_4CN$ (**XXVIII**). 50 *г* **XV** гидролизуют 35%-ной HCl (100°, 2 часа), **XVI**, т. кип. 110—115°/18 *мм*, дает гидразид δ-оксивалериановой к-ты, т. пл. 107°. **XV** + 50% жидкого NH_3 дают (70—120°) немного пиперидона и N-4-цианбутилпиперидона (т. кип. 200—215°/10 *мм*). Из 585 *г* **XV** и 550 *г* $(C_2H_5)_2NH$, (10 час., 100—120°) получают 720 *г* $(C_2H_5)_2N(CH_2)_4CN$, т. кип. 130—135°/45 *мм*. 585 *г* **XV**, 550 *г* $(C_2H_5)_2NH$ и 50 *г* скелетного Co нагревают 8 час. 120° и гидрируют при 200 *ат*, 120°, получают 400 *г* $(C_2H_5)_2N(CH_2)_5NH_2$, т. кип. 103—105°/27 *мм*. Аналогично получены *н*-$C_4H_9NH(CH_2)_5NH_2$, 165—168°/20 *мм*. $C_6H_5NH(CH_2)_4CN$ (в оригинале $C_6H_5(CH_2)_4CN$), 155—165°/17 *мм* $C_6H_5NH(CH_2)_5NH_2$, 133—135°/17 *мм*, *o*-$CH_3C_6H_4SO_2NH(CH_2)_4CN$, 296—298°/10 *мм*. 100 *г* **XV** долго кипятят с 40 *г* $NaNH_2$ в 0,5 *л* эфира, циклобутилцианид (т. кип. 149°, 55°/25 *мм*) гидролизуют (50%-ный NaOH, CH_3OH, 70°) в циклобутилкарбоновую к-ту, т. кип. 190—191°. 250 *г* **XVI** нагревают с 100 *г* NaCN до 270°, разбавляют водой, выделяют 120 *г* $CN(CH_2)_4COOH$, т. кип. 162—170°/1 *мм*; этиловый эфир, 145—150°/24 *мм*.

К смеси 720 г **XXVIII**, 720 *г* NaCN, 30 *г* $CaCO_3$ и 5 *г* $NaHCO_3$ добавляют при 180—200° 0,8 *кг* **XIII**, через 2 часа (200°) из р-ра получают 1320 *г* **XXVIII**, т. кип. 175°/30 *мм*. 440 *г* **XXVIII** и 130 *г* жидкого NH_3 дают (30 *г* Ni, 20 *ат* H_2, 130°) 200 *г* $NH_2(CH_2)_5CN$, т. кип. 106°/10 *мм*, $C_6H_5CONH(CH_2)_5CN$, т. пл. 96—97°. 400 *г* **XXVIII**, 10 *г* NH_3(Ni, 120—140°, 120—150 *ат* H_2) дают 310 *г* $NH_2(CH_2)_6NH_2$; диформиат, т. пл. 112°; диацетат, т. пл. 127°. Гидролиз 600*г* **XIV** и 4,3 *л* 8%-ного р-ра Na_2CO_3 (2 часа, 150°) приводит к 380 *г* $O[(CH_2)_4OH]_2$, т. кип. 150—155°/1,5 *мм*; диацетат, 139—140°/2 *мм* (получен из **XIV**, HCOONa, H_2O и спирта, 140°, 2 часа); диформиат, 120—130°/0,8 *мм*. К 720 *г* **XIV** и 240 *г* NaOH при 180° прибавляют 800 *г* **XIII**, через 30 мин. промывают водой, выделяют $HO[(CH_2)_4O]_n(CH_2)_4OH$ с $n \approx 17$, т. кип. > 250°/0,5 *мм*. 250 *г* Na_2S в 4 *л* воды и 600 *г* **XIV** насыщают H_2S и нагревают 10 час., 145°. Получают 400 *г* $O[(CH_2)_4SH]_2$, т. кип. 113°/0,6 *мм*. **XIV** с избытком NH_3 в спирте в присутствии CaO или BaO (100—120°) превращается в $O[(CH_2)_4NH_2]_2$, 105—108°/1,4 *мм*. **XIV** с водно-спирт. NaCN (130°) дает $O[(CH_2)_4CN]_2$, 172—176°/1 *мм*, который гидрируется в $O[(CH_2)_5NH_2]_2$, 137—138°/1 *мм*. Нагреванием **XVIIIa** со спиртами в присутствии щелочей получены **XVII**, R = OAlK или OAr (AlK или Ar, т. кип. **XVII** в °С/*мм*): CH_3, 141/760; C_2H_5, 61—63/12; *изо*-C_3H_7, 80—82/12; $CH_2{=}CHCH_2$, 106/20; *н*-C_4H_9, 128/18; $CH_3OCH_2CH_2$, 105—106/13. $C_4H_9OCH_2CH_2$, 148—150/2; C_6H_5, 175/1; $CH_3C_6H_4$, 170—176°/0,4; C_6H_{11}-цикло, 160/15; $C_6H_5CH_2$, 137—139/1; тетрагидрофурил-3, 148/2; тетрагидрофурфурил, 150/2. Смесь 420 *г* **III** 0,9 *кг* ТГФ, 350 *г* NaOH и 0,5 *кг* **XVIIa** кипятят 2 часа и отгоняют ТГФ; **XVIII**, т. кип. 184°, т. пл. 117°. Из **XVIII** над Pd/H_2, 120°) получают циклич. диэфир дибутандиола-1,4, т. кип. 183—185°. К 800 *г* морфолина прибавляют (<80°) 250 *г* **XVIIa**, через 1 час (100°) извлекают C_6H_6 144 *г* **XVII**, R = N-морфолил, т. кип. 141—142°/0,9—1 *мм*. Также (100°, много часов) получают **XVII**, *R* = N-пирролидил, т. кип. 98—105°/0,5 *мм*. Из меркаптобензотиазола и **XVIIa** в ТГФ (NaOH, кипячение 2 часа) получен **XVII**, R=меркаптобензтиазолил, т. пл. 86°; из **XVIIa** и NaCN в спирте (кипячение 5 час.) — **XVII**, R = CN, т. кип. 150—180°/14 *мм* (добавка метиленовой сини), т. пл. 76°. 500 *г* **XIII** за 8 час. добавляют (30—35°) к 700 *г* C_6H_6 и 80 *г* $AlCl_3$, через несколько часов (35°, затем 80°) выделяют тетралин, 1,4-дифенилбутан, октагидроантрацен (25 *г*, т. кип. 100—130°/0,2 *мм*, т. пл. 70°, окисляется $KMnO_4$ в пиромеллитовую к-ту, т. пл. 275°), смесь последнего с октагидрофенантреном, т. кип. 85—100°/0,2 *мм*, и додекагидротрифенилен (**XXIX**). В смесь **XIII** и C_6H_6 или $C_6H_5CH_3$, или *м*-$C_6H_4(CH_3)_2$ вносят $AlCl_3$, получают **XXIX**, т. пл. 239°, смесь метилоктагидроантрацена и -фенантрена с т. кип. 140—145°/ *мм*, диметилтетралин, т. кип. 86—87°/0,25 *мм* (дегидрируется в диметилнафталин; пикрат, т. пл. 118—119°), и смесь диметилоктагидроантрацена и -фенантрена, т. кип. 156°/0,3 *мм*, т. пл. 132°. м-$C_6H_5(CH_3)_2$, $Br(CH_2)_3CHBrCH_3$ и $AlCl_3$ (1 час, 90—100°) дают смесь 1,5,7,- и 4,5,7-триметилтетралина с т. кип. 90—130°/13 *мм*. 508 *г* **XIII** вносят в 256 *г* $C_{10}H_8$ в 0,3 *л* CS_2 с 20 *г* $AlCl_3$ (40—45°, 24 часа), получают 23 *г* смеси тетрагидрофенантрена и тетрагидроантрацена, т. кип. 100—120°/1 *мм*, и 4-хлорбутилнафталин, т. кип. 140—150°/1 *мм*. При р-ции $C_{10}H_8$ с ТГФ (570 *мл*) в присутствии 20 *г* CoJ_2 и 3 *мл* CH_3COOH (6 час., 100 *ат* CO, 280—290°) получают фенантрен, углеводороды $C_{14}H_{16}$, $C_{14}H_{14}$ и $C_{14}H_{12}$ (фракция 95—123°/1 *мм* разделена на Al_2O_3), динафтилбутиловый эфир, т. кип. 141—142°/1 *мм*, $C_{10}H_7(CH_2)_4OH$, т. кип. 247—260°/1 *мм*. В 100 *мл* 0,5-ного р-ра OsO_4 или $HgSO_4$ при 30° одновременно вносят 720 *г* 70%-ного $CH_2{=}CHCH_2OH$, 870 *г* 35%-ной H_2O_2 и р-р

KOH для поддержания pH 3,5—3,75, получают 90% глицерина. Из 680 *г* 70%-ного бутен-1-ола-3 аналогично получают 395 *г* бутантриола-1,2,3 (т. кип. 140—142°/1 *мм*), который образуется также при хлорировании разб. р-ра бутенола при 20° с последующим омылением хлоргидрина р-ром Na_2CO_3. В смесь 44 *г* **XVII**, R = OH, 72 *г* $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ и 0,2 *л* воды при 0—5° за 6 час. вводят 36 *г* Cl_2, упаривают (вакуум, 70°), разбавляют спиртом, из р-ра получают 70 *г* хлорбутантриола-1,2,4, т. кип. 145°/15 *мм* (разл.), омыляется в эритрит, который (122 *г*) при перегонке (150—170°/15 *мм*) с 2 *мл* 30%-ной H_2SO_4 дает 3,4-$(HO)_2$-ТГФ (92 *г*, т. кип. 121—122°/4 *мм*). Окисление **XVII**, R = OH, с помощью OsO_4 приводит к мезоэритриту. Присоединением HClO к **IV** получают **XIX** 102—103°/14 *мм*. 60 *г* **XIX** вносят в теплое известковое молоко, отгоняя в вакууме 27 *г* **XX**, т. кип. 143°, 45°/14 *мм*. Нагреванием **XX** с спиртами в присутствии Al_2O_3 получены **XXI** (R, т. кип. в °C/*мм*): CH_3, 107/11; C_2H_5, 112/12; *н*-C_4H_9, 134/15; $OH(CH_2)_4$, 201/12; C_6H_5, 131/0,5; $C_6H_5CH_2$, 162/0,6. 2,5-$(CH_3)_2$-3-HO-4-CH_3O-ТГФ, т. кип. 102°/10 *мм*. К 86 *г* **XX** при 0° прибавляют 400 *г* 25%-ного NH_4OH, после стояния отгоняют **XXI**, R = NH_2, т. кип. 142°/11 *мм*, т. пл. 78°. С избытком аминов при 200° **XX** дает **XXI** (R, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C): $C_{18}H_{37}NH$, 205/0,5, —; C_6H_5NH, —, 105; $C_6H_5N(CH_3)$, 175/2,5, 63—64; N-пирролидил, 153/17, —. 228 *г* *бис*-(3′-тетрагидрофурилового) эфира **III** (т. кип. 145—150°/2 *мм*) и ток Cl_2 (71 *г*) вводят в 2,3 *л* воды (<20°), через 1 час насыщают 600 *г* NaCl и извлекают CH_2Cl хлоргидрин, который нагревают с 74 *г* $Ca(OH)_2$ в 0,5 *л* воды; из р-ра извлекают эфиром 150 *г* *бис*-(3′-тетрагидрофурилового) эфира 2,3-оксидобутандиола-1,4, т. кип. 162—170°/1 *мм*. В 665 *г* **III** пропускают при 5—10° 247 *г* HCl, затем воздух, получают 300 *г* 3-Cl-ТГФ, 70—75°/17 *мм*. В эмульсию 280 *г* **XVIIa** в 10 *л* воды (9 *г* дибутилнафталинсульфокислого Na) пропускают при 20° 205 *г* разб. воздухом Cl_2, органич. слой растворяют в воде и извлекают CH_2Cl_2 287 *г* **XXII**, изомеры с т. кип. 74—76/1,2 *мм* и 103—104°/1 *мм*; ацетат, т. кип. 102—103°/1 *мм* (в оригинале «ацетат 1,2,4-трихлорбутанола-2»); побочный продукт — 1,2,2,3-тетрахлорбутан(?), т. кип. 93—95°/20 *мм*. К 125 *г* **XVIIa**, 200 *г* CH_3COOH, 0,04 *г* OsO_4 прибавляют 110 *г* 40%-ной H_2O_2, через 20 час. упаривают в вакууме, получают 56 *г* $ClCH_2(CHOH)_2CH_2Cl$, т. пл. 127°. Хлорированием **III** (в CH_3COOH, 0—10°) получен $HOCH_2CHClCHClCH_2OH$, т. кип. 134—136°/1 *мм*, т. пл. 70°, бромированием (в CH_2Cl_2, т-ра от —5 до 0°) получен $HOCH_2CHBrCHBrCH_2OH$, т. кип. 148—150°/1,3—1,5 *мм*, т. пл. 87°. 400 *г* **V** и 8 *г* CH_3COOH насыщают при 80—100° HCl до привеса 300 *г*; $ClCH_2CHOHCH_2CH_2Cl$, т. кип. 95—100°/18 *мм*, разб. водн. р-ром NaOH при 10—20° (медленно прибавлять) циклизуется в **XXIII**, 63°/45 *мм*. 190 *г* **XXIII** и 90 *г* NaOH перемешивают при 130°, отгоняя моноокись бутадиена, т. кип. 68°. При р-ции ТГФ (или **I**) и NH_3 (1 : 20) над Al_2O_3 (300—320°, ОС 0,01 час$^{-1}$) выделены: а) **XXIVa** (выход 85%, **XXIV**, R = CH_3CO, т. кип. 112—114°; **XXIV**, R = *n*-$NO_2C_6H_4CO$, т. пл. 92—93°); б) **XXIV**, R = бутенил (т. кип. 152—154°, 64—65°/14 *мм*; пикрат, т. пл. 105°); в) **XXIV**, R = $NH_2(CH_2)_4$ (т. кип. 205°; пикрат, т. пл. 126°; дибензильное производное, $C_{22}H_{30}N_2$, т. кип. 180°/1 *мм*); г) 1,4-N, N′-дипирролидилбутан (т. кип. 100°/1 *мм*; дигидрат, т. пл. 70°; дипикрат, т. пл. 158°); д) трибутениламин, т. кип. 120°/1 *мм*. Над ThO_2/Al_2O_3 из ТГФ и аминов (300—320°, ток N_2) получены **XXIV**, R = CH_3, C_2H_5, *н*-C_3H_7, *н*-C_4H_9 (т. кип. 48—50°/15 *мм*). $C_{10}H_{21}$ (т. кип. 114—116°/1 *мм*), C_6H_5 (т. пл. 11°, **XXIV**, R = *n*-NOC_6H_4, т. пл. 128°), $C_{10}H_7$ (т. кип. 137/04 *мм*), C_6H_{11}-цикло (т. кип. 213—215°), 2-пиридил (из α-аминопиридина; т. кип. 120—121°/11 *мм*), 4-хинолил (из γ-аминохинолина; т. кип. 158—160°/0,8 *мм*) и **XXIV**, R = 2-метил-5-этилпирролидил-6 (из 2-метил-5-этил-6-аминопиридина и ТГФ при 230°), т. кип. 120—130°/10 *мм*. Также из 180 *г* **I** и 120 *г* $NH_2(CH_2)_2NH_2$ (300°, ThO_2/Al_2O_3) получено 23 *г* **XXIV**, R = $NH_2CH_2CH_2$, т. кип. 55—57°/10 *мм*, и 37 *г* 1,2-N, N′-дипирролидилэтана, т. кип. 98—100°/10 *мм*, гидрат, т. пл. 50°. В смесь 50 *г* $HCON(CH_3)C_6H_5$ и 69 *г* $POCl_3$ при 10° вносят 27 *г* **XXIV**, R = C_6H_5, нагревают 40—45°, выделяют **XXIV**, R = *n*-C_6H_4CHO, т. пл. 81°, СК, т. пл. > 300°. Р-р **XXIV**, R = C_6H_5 в $CHCl_3$ (1 : 1) насыщают при 5° $COCl_2$ 4 часа, нагревают до 50°, разбавляют $CHCl_3$; **XXIV**, R = *n*-C_6H_4COCl возгоняется при 100—150°/0,1 *мм*. **XXIV**, R = *n*-C_6H_4COOH, т. пл. 294—295°. Нагреванием (12 час., 190°) **V** (160 *г*) с $C_6H_5NH_2$ (115 *г*) или *м*-$NH_2C_6H_4CH_3$ и их HCl-солями (160 *г* $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$) получены N-фенил-3-оксипирролидин (50 *г*) (т. кип. 138—144°/1 *мм*) и N-*м*-толил-2-оксипирролидин, т. кип. 131—140°/0,7—0,5 *мм*. На Al_2O_3 **V** и $C_6H_5NH_2$ (250°) образуют N-фенилпирролин. Также получены [в-во, т. кип. в °C/*мм* (исходные и условия р-ции)]: N-фенил-2-метилпирролидин, 125—135/13 (2-CH_3-ТГФ, NH_3, 270°); N-фенил-2,5-диметилпирролидин, 80—86/0,6 (гександиол-2,5, $C_6H_5NH_2$, 300°, ОС 0,22 час$^{-1}$); пиперидин и N-пентенилпиперидин, 93—88/13 (тетрагидропиран, NH_3, 310°); N-фенилпиперидин, 135—136/15. Р-цией **XXIVa** с различными в-вами получены **XXIV** (R, т. кип. в °C/*мм* (исходные в-ва и условия р-ции)): *м*-HOC_6H_4, т. пл. 128° (резорцин, разб. HCl, 160°, 12 час.); β-$C_{10}H_7$, т. пл. 92° (β-нафтол, актив. земля, 200°, 6 час.); $CH_2CH_2COOCH_3$, 66—68/0,5 ($CH_2{=}CHCO_2CH_3$, 0—5°, затем 100°); CH_2CH_2CN, 105—106/20 ($CH_2{=}CHCN$, 10—20°; восстанавливается CO, при 100 *ат*, 100° в **XXIV**, R = $(CH_2)_3NH_2$, 76/10; пикрат, т. пл. 145°); *n*-$NH_2C_6H_4CONH(CH_2)_3$, т. пл. 138°; CHO, 112—114/20 (CO, 200 *ат*, 60 час., 150°); $CONH_2$, т. пл. 218° ($CO(NH_2)_2$, конц. HCl, 100°); $CSSCH_3$, 155—158/9, т. пл. 90° (CS_2 в сп., затем $(CH_3)_2SO_4$); $CONHSO_2C_6H_4CH_3$-*n*, т. пл. 214° (*n*-$CH_3C_6H_4SO_2NCO$); *n*-$NO_2C_6H_4$, т. пл. 166° (*n*-$NO_2C_6H_4Cl$ в сп., 100°, 10 час.; гидрируется в **XXIV**, R = *n*-$NH_2C_6H_4$, 140/2, т. пл. 35°); *n*-$NH_2C_6H_4CH_2$, 129/3, т. пл. 51° (*n*-$NO_2C_6H_4ClH_2Cl$, кипячение в спирте, затем гидрирование); 3-хинолил, 162—190/2, т. пл. 96—98° (3-бромхинолин, $ZnCl_2$, 180°, 3 часа, затем 200°); *n*-$NH_2C_6H_4SO_2$, т. пл. 168° ($CH_3CONHC_6H_4SO_2Cl$, 0°, затем 70°, 30 мин., омыление 5 н. HCl, ацетильное производное, т. пл. 177°); 3,4-$Cl_2C_6H_3SO_2$, т. пл. 112° ($Cl_2C_6H_3SO_2Cl$, кипячение); 3,5-Cl_2-2-$HOC_6H_2SO_2$, т. пл. 146° (3,5-Cl_2-2-$HOC_6H_6SO_2Cl$, 0°, затем 100°, 90 мин.); 3,4-$Cl_2C_6H_3SO_2$, т. пл. 126° (3,4-$Cl_2C_6H_3SO_2Cl$, охлаждение, затем кипячение 2 часа); $C_7H_4S_2N$, т. пл. 178° (меркаптобензтиазол, вода, к смеси их с **XXIVa** добавляют 15%-ный NaOCl); $CH_2C(CH_3)_2CHO$, 85/14 (смесь 30%-ного CH_2O и $(CH_3)_2CHCHO$, 0°, затем 50°; гидрируется в присутствии NH_4OH на Ni при 150 *ат* H_2, 150° в **XXIV**, R = $CH_2C(CH_3)_2CH_2NH_2$, 55—57°/0,5 *мм*; N, N′-2,6-нафтиленпирролидин, т. пл. 240° (2,6-диоксинафталин, актив. земля, 200°, 6 час.); **XXIV**, R = $HOCH_2CH_2$, 57—62/1, **XXIV**, R = $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2$, 92—94/1, и β-N-пирролидилэтилдигликолевый эфир, 120—124/1 (окись этилена, <50°, 4 часа, затем 50°, 1 час); *бис*-(N-пирролидил)-метан, 82—85/10 (30%-ный CH_2O, охлаждение, затем 50°); β, β′-*бис*-(N-пирролидил)-этиловый эфир, 166—172/22, [$O(CH_2CH_2Cl)_2$, 160°, 12 час.]; 1,4 *бис*-(N-пирролидил)-бутан, 146—152/22 ($Cl(CH_2)_4Cl$ в C_6H_6, 160°); диэфир **XXIV**, R = COOH, и **I**, 190—200/1, т. пл. 61° [$ClCOO(CH_2)_4OCOCl$ в воде, 70°]; пирролидид *o*-крезилдисульфоновой-4,6 к-ты, т. пл. 153°; пирролидид 4-хлор-*o*-крезилсульфокислоты, т. пл. 126°. α-Метилпирролидил)-метан, т. кип. 57—58°/1 *мм*. К 80 *г* сульфата **XXIV**, R = 4-$NH_2C_6H_4$, в 250 *г* H_2SO_4 + 115 *мл* воды при 110°

добавляют 72 *г* **XXIV**, R = *п*-$NO_2C_6H_4$ + 95 *г* глицерина, отгоняют воду до 140°, кипятят 7 час., фракция 145—170°/2 *мм* дает **XXIV**, R = 6-хинолил, т. пл. 117°. Гидрирование **XXIVa** (Co, 12 час., 200 *ат*, 200°) приводит к **XXIV**, R = C_4H_9; та же р-ция в присутствии NH_3 дает α-бутилпирролидин, т. кип. 154—156°; пикрат, т. пл. 122—123°. Нагревание 200 *г* жидкого NH_3 с 200 *г* **XXIVa** и 40 *г* Ni (300°, 12 час., N_2) приводит к смеси $NH_2(CH_2)_4NH_2$, **XXIV**, R = $NH_2(CH_2)_4$ (т. кип. 89—119°/10 *мм*; пикрат, т. пл. 125°), и 1,4-дипирролидилбутана. Производные **XXIVa**, дегидрируются над $ZnO/CaO/Al_2O_3$ в соединения пиррола, напр., **XXIV**, R = C_6H_5, дает N-фенилпиррол, который при т-ре красного каления изомеризуется над глиной в α-фенилпиррол. **III**, **IV** или **V** и $C_6H_5NH_2$ (300°, ThO_2/Al_2O_3) после подкисления катализата и промывания эфиром дают N-фенил-2,5-дигидропиррол, т. кип. 85—93°/5 *мм*, т. пл. 88°, формилируется в 4-N-2′, 5′-дигидропиррилбензальдегид, т. пл. 90—91°; СК, т. пл. 270°. 110 *г* $(NH_4)_2MoO_4$, 32 *г* H_3VO_4 и 40 *г* TiO_2 кипятят 1 час с 1 *л* 4%-ной $(COOH)_2$, упаривают с 30 *г* NH_4Cl и 500 *г* пемзы, нагревают 300° 2 часа; над 100 *г* этого катализатора пропускают за 1 час. 370°, 6 *г* **IV** или **III** и 240 *л* воздуха; получают HOOCCH=CHCOOH и ее ангидрид (**XXX**). Также (290°, 200 *л* O_2 на 5 *г* ТГФ) реагирует ТГФ. В ангидрид **XXV** пропускают Cl_2 при 150°—180°, получают **XXX.** Хлорирование **XXX** (160—180°, 1,1 моля Cl_2) дает ~ 90% OCCCl=CHCOO, а с добавкой $FeCl_3$ (2,2 моля Cl_2 дает OCCCl=CClCOO. Из **XXVI**, спирта и H_2SO_4 получен (60 час., 100°) $OC((CH_2)_2COOC_2H_5)_2$, т. кип. 165°/12 *мм*. И. К.

4509. Этинилирование. VI. Реппе (Äthinylierung. VI. Reppe Walter), Liebigs Ann. Chem., 1955, 596, 158—224 (нем.)

Синтез и превращения γ-бутиролкетона $RCH(CH_2)_2COO$ (**I**), R = H (**Ia**), пирролидона $RN(CH_2)_3CO$ (**II**), R = H (**IIa**), и их производных. При нагревании диолов $RCHOH(CH_2)_3OH$ (**III**) с катализаторами гидрирования (К) образуются **I**. Лучший К получается восстановлением H_2 при 200° $CuCO_3$ с примесью Cr_2O_3. $HO(CH_2)_5OH$ и $HO(CH_2)_6OH$ дают δ-валеролактон и ε-капролактон и их полимеры, высшие диолы — только полимеры. Вторичные γ-диолы дегидрируются в γ-кетоспирты и γ-дикетоны, а на катализаторах дегидрирования-дегидратации дают замещ. циклопентаноны и циклопентеноны. Дегидрирование 2,5-дигидрофурана (**IV**) в фуран проходит стадию 2,3-дигидрофурана, так как при дегидрировании смеси **IV** и абс. CH_3OH образуется 2-CH_3O-ТГФ (ТГФ — тетрагидрофуран), т. кип. 104°. Для **Ia** характерны р-ции с сохранением, с разрывом цикла и с заменой эфирного O на N. **Ia** конденсируется с карбонильными соединениями и галоидируется в положение α. α-Атом галоида в замещ. **Ia** подвижен. Расщепление цикла **Ia** при р-ции с HCl приводит к $R(CH_2)_3COOH$ (**V**, R = Cl), где атом Cl подвижен; расщепление **Ia** $SOCl_2$ дает хлорангидрад **V**, R = Cl. Аналогично проходит расщепление **Ia** спиртами, фенолами, сульфидами, NaHS, NaCN, аминами. Р-ция **Ia** с р-ром Na_2SO_3 (автоклав, 200°) приводит к $HO_3S(CH_2)_3COOH$, выделенной через Ba-соль. KOCN, NaSCN и Na_2CN_2 реагируют аномально: KOCN, с **Ia** дает **V**, R = N-пирролидонил —, NaSCN — тиобутиролактон, Na_2CN_2 — N,N′-карбоил-*бис*-пирролидон. C_6H_6 и его производные конденсируются по Фриделю — Крафтсу с **Ia**, образуя **V**, R = арил, и γ,γ′-арилендимасляные к-ты. Алифатич. двупервичные диамины дают с **Ia** ω-аминоалкилпирролидоны или N,N′-алкилен-*бис*-пирролидоны, *о*-или пери-диамины образуют 1,2-триметиленариленимидазолы или в-ва с 1,2-триметиленпиримидиновым кольцом. При нагревании с щелочами **IIa**, и его N-замещ. переходят в соли **V**, R = NH_2. Смесь 250 *г* **III**, R = H, и 12 *г* К нагревают до 170—200° и отгоняют **Ia**, добавляя **III**, R = H. Выход **Ia** 100%, окисляется HNO_3 при 70° в янтарную к-ту. Аддукт **Ia** с BF_3, т. кип. 75°/0,05 *мм*, т. пл. 60—62°. Так же получены: из **III**, R = CH_3,— **I**, R = CH_3, выход 80%, аддукт с BF_3, т. кип. 110—111°/20 *мм*; из **III**, R = C_2H_5,— **I**, R = C_2H_5, т. кип. 100—102°/18 *мм*. Из 69 *г* аддукта бутен-2-диола-1,4 и антрацена, $C_{18}H_{18}O_2$, получают 9,10-дигидроантрацен-(9,10-*эндо*)-бутиролактон, т. пл. 226. Комплексы с BF_3: фталида, т. пл. 84° (разл.); гексагидрофталида, т. пл. 62°, кумарина, т. пл. 152° (разл.). Над К при 160° пропускают $HO(CH_2)_5OH$, выход δ-валеролактона 75%. Нагревают 200 *г* $HO(CH_2)_6OH$ в 1 *л* **Ia** или циклогексанона с 10 *г* К, получают 70 *г* ε-капролактона, т. кип. 76—78°/1 *мм*, 20 *г* его димера, т. пл. 110—111°, и 100 *г* полимеров. Гександиол-2,5 (**VI**) над К (40 *мл/час*, 190°) дает 70% ацетонилацетона, а при 150°—70% $CH_3CHOH(CH_2)_2COCH_3$, т. кип. 85—87°/11 *мм*; оксим, т. кип. 109—110°/2 *мм*; СК, т. пл. 148,5°. $CuCO_3$ + 1% Cr_2O_3 и 2% KOH восстанавливают H_2 при 200° и, пропуская **VI** (200°), получают 13,5% 2,5-$(CH_3)_2$-ТГФ и 31% 3-метилциклопентанона, т. кип. 142—143°; оксим, т. кип. 106—108°/22 *мм*, т. пл. 68—70°; СК, т. пл. 174°. Также получены: из октандиола-3,6 — 2-метил-3-этилциклопентанон (60%, т. кип. 175—180°; оксим, т. пл. 83—85°; СК, т. пл. 186—187°), а при 250° 2-метил-3-этилциклопентен-2-он-1 (80%, т. кип. 180—185°, 105—110°/21 *мм*; оксим, т. пл. 97—98°; СК, т. пл. 185°); из ундекандиола-2,5 — смесь 2-*н*-амил-3-метилциклопентанона (38%, т. кип. 120—125°/18 *мм*; СК, т. пл. 141—144°) и 2-*н*-амил-3-метилциклопентен-2-она-1 (7,5%, т. кип. 130—135°/18 *мм*. Без добавки KOH образуется 2-CH_3-5-C_6H_{13}-ТГФ. 103—106°/20 *мм*); из 1-фенилгександиола-2,5 — 2-фенил-3-метилциклопентанон (150—155°/3 *мм*); из октандиола-2,7 — 1-метил-2-ацетилциклопентан (80%, т. кип. 167°; оксим, т. кип. 74—75°/0,5 *мм*; СК, т. пл. 153—154°), а при 300° — 1-метил-2-ацетилциклопентен (т. кип. 180—187°; СК, т. пл. 188); из 3-HO-ТГФ — 3-кето-ТГФ (250°, выход 40%, т. кип. 34—35°/9 *мм*; оксим, т. пл. 66°). Из 2,2,5,5-$(CH_3)_4$-3-HO-ТГФ — 2,2,5,5-тетраметил-3-кето-ТГФ, выход ~100%, т. кип. 155°; СК, т. пл. 195°. Над ZnO **IV** (90%-ный р-р, 40 *мл/час*, 450—500°) дает 60% фурана. К 160 *г* **Ia** и 100 *г* C_6H_5CHO в 0,4 *л* C_6H_6 при 20° добавляют 70 *г* $NaOCH_3$; получают 140 *г* $CH_2CH_2C(=CHR)COO$ (**VII**), R = C_6H_5 (**VIIa**), т. пл. 115—116°. Также получены **VII**: R = *о*-ClC_6H_4, т. пл. 92°; RRCH = C_6H_{10}-цикло, т. кип. 170—180°/19 *мм*; R = C_8H_{17}, т. кип. 187—194°/20 *мм*; R = α-фурил, т. пл. 95°. Гидрирование **VII** (Ni, 100°, 200 *ат*) дало $CH_2CH_2CHRCOO$ (**VIII**) (R, т. кип. °С/*мм*); $C_6H_5CH_2$, 123—129/0,2—0,5; *о*-$ClC_6H_4CH_2$, 143—147/0,1; C_6H_{11}-цикло, 162—165/17; C_9H_19, 174—182/20, α-фурфурил, 126—136/0,3—0,8; α-тетрагидрофурил, 156—166/20 (из дибутиролактона). К 258 *г* **Ia** при 80° добавляют 344 *г* $CH_3COOC_2H_5$ и 70 *г* Na, выделяют 130 *г* **VIII** R = = $COCH_3$ (**VIIIa**), 130—132°/18 *мм*. Производные **VIIIa**: α-нитрозо-α-ацетобутиролактон, т. пл. 88°; фенилгидразон **VIIIa** (азосочетанием **VIIIa** с $C_6H_5N_2Cl$), т. пл. 221°; 3-метил-4-(β-оксиэтил)-пиразолон-5 (из **VIIIa** и NH_2-NH_2), т. пл. 182°; 1-фенил-3-метил-4-(β-оксиэтил)-пиразолон, т. пл. 94°, с CH_3J в CH_3OH дает 1-фенил-2,3-диметил-4-(β-оксиэтил)-пиразолон, т. пл. 115°; 1-*п*-нитрофенил-3-метил-4-(β-оксиэтил)-пиразолон, т. пл. 159°. Так же, как **VIIIa**, получен **VIII**, R = C_6H_5CO, т. кип. 210—213°/12 *мм*, т. пл. 57°. Р-цией 256 *г* **VIIIa**, 200 *г* CH_3Br и 46 *г* Na в 1 *л* CH_3OH (при 20° до нейтр. р-ции, потом долго кипятят), получают 130 *г* **VIII**, R = CH_3, т. кип. 195—203°. Из **VIIIa** и $C_7H_{15}COOC_2H_5$

получен VIII, R = $C_7H_{15}CO$, 160—170°/11 *мм*, из VIIIa и $C_{10}H_{19}COOC_2H_5$ — VIII R=$C_{10}H_{19}CO$, 215—221°/11 *мм*, из VIIIa и фталевого эфира—α,α'-фталоилдибутиролактон, т. пл. 186°. Алкилированием VIIIa (CH_3ONa в CH_3OH) получены α-*н*-бутил-α-ацетобутиролактон (выход плохой, т. кип. 133—137°/13 *мм*), метиловый эфир α-ацетил-α-карбоксиметилбутиролактона. 500 *г* VIIIa хлорируют при 125—140° 6 час., выход VIII, R = Cl, 550 *г*, т. кип. 125°/20 *мм*, 90—93°/0,5 *мм*, с горячим р-ром $Ba(OH)_2$ дает VIII, R = OH, т. кип. 128—130°/0,5 *мм*, который с HCl в спирте дает $Cl(CH_2)_2CHClCOOC_2H_5$ (т. кип. 77—84°/10 *мм*), а с NH_3 превращается в $HO(CH_2)_2CH(OH)CONH_2$, т. пл. 108°. Р-ция (8 час., 130°) 105 *г* VIII, R = Cl, и 200 *мл* 50%-ного $(CH_3)_2NH$ приводит к HCl-соли VIII, R = $N(CH_3)_2$; пикрат, т. пл. 162°. VIII, R = $N(C_4H_9)_2$, т. кип. 165—168°/20 *мм*. 165 *г* VIII, R = Br, и 1 *л* 20%-ного NH_4OH (8 час. 120—130°) после упаривания и обработки спиртом и HCl дают 138 *г* смеси HCl- и HBr-солей VIII, R = NH_2, т. пл. 193—195°. 165 *г* VIII, R = Br, в 0,5 *л* ксилола кипятят 3 часа с 185 *г* фталимида калия, выделяют 231 *г* VIII, R = $C_8H_4O_2N$, т. пл. 176—178°, гидролизуется 20%-ной HCl в HCl-соль VIII, R = NH_2, т. пл. 190°; гидрат, т. пл. 90°. С избытком NH_3 (180—190°) дает α-фталимидопирролидин, т. пл. 195°. Обменными р-циями VIII, R = Br, получены VIII (R, исходное в-во, т. пл. °С): SO_3Na, р-р $NaHSO_3$ при 60°, 240—242; SCN, р-р NaSCN при 30°, т. кип. 138—143°/5 *мм* (разл.); $SC(=NH)NH_2$, $CS(NH_2)_2$, 132—134, HBr-соль, т. пл. 164—166°. VIII, R = Br, и р-р Na_2S или Na_2S_2 (охлаждение) дали α,α'-тиодибутиролактон, т. пл. 88°, т. кип. 208°/2 *мм*, и α,α'-дитиодибутиролактон, т. пл. 111—113°. 560 *г* Ia хлорируют (200°) до привеса 400 *г*, получают 580 *г* α,α-дихлорбутиролактона (т. кип. 127—130°/17 *мм*), который гидролизуют (100°) NaOH, подкисляют и извлекают эфиром $HO(CH_2)_2CCl_2COONa$, т. пл. 67°; амид к-ты; т. пл. моногидрата 142°. 1 *кг* Ia насыщают HCl (20 *ат*, 20°, затем 30 *ат* 100°), получают 1,1 *кг* V, R = Cl, т. кип. 92—100°/0,3 *мм*. $Cl(CH_2)_3COCl$ (из Ia, $SOCl_2$, $ZnCl_2$), т. кип. 72—80°/12 *мм*. Р-цией Ia с HCl в р-рах спиртов (в случае CH_3OH добавка $ZnCl_2$) получены эфиры $Cl(CH_2)_3COOR$ (R, т. кип. в °С): CH_3, 80—85°/28 (IX); C_2H_5, 185/760, 82—84/20 (побочно $Cl(CH_2)_3COO(CH_2)_3COOC_2H_5$, 175—180/30); *н*-$C_3H_7$, 78—81/8; *н*-$C_4H_9$, 110/16. 682 *г* Ia и 592 *г* C_4H_9OH насыщают HCl-газом (80°, 6 час.) получают 65 *г* $Cl(CH_2)_3COO(CH_2)_3COOC_4H_9$-*н*, 100—103°/1 *мм*. Из I, R = CH_3, получают $CH_3CHCl(CH_2)_2COOC_4H_9$-*н*, 70—75°/2 *мм*. Нагреванием (15—20 час., 120—160°) $Cl(CH_2)_3COOR$ с ROH и аминами получены (в-во, т. кип. °С/*мм*): $(C_2H_5)_2N(CH_2)_3COOC_2H_5$, 98—103/14; $(C_2H_5)_2N(CH_2)_3COOC_3H_7$-*н*, 104—112/9, 83—87/3; *н*-$C_4H_9N(C_6H_5)(CH_2)_3COOC_2H_5$, 132—146/15; ($C_6H_{11}$-цикло)$_2N(CH_2)_3COOC_2H_5$, 167/3 (омылен в к-ту, $C_{16}H_{29}O_2N$, т. пл. ~ 109°). IX и KCNO (12 час., 170°) дали эфир CONRCONHCONR (кольцо), R = $(CH_2)_3COOCH_3$, т. кип. 250—255°/1 *мм*. IX хлорируют с добавкой P при 120° по привесу, добавляют CH_3OH, получают $Cl(CH_2)_2CHClCOOCH_3$, т. кип. 212—214°, 80—90°/7 *мм*. Хлорированием $Cl(CH_2)_3COCl$ (P, 120—130°, по привесу), получены: $Cl(CH_2)_2CHClCOCl$, 80—82°/20 *мм* (к-та, 138°/24 *мм*); $Cl_2CHCH_2CHClCOCl$, 90—92°/18 *мм* ($Cl_2CHCH_2CHClCOOCH_3$, 87—90°/8 *мм*), $C_3H_3Cl_4COCl$, т. кип. 110—114°/16 *мм* ($C_3H_3Cl_4COOCH_3$, 98—101°/8 *мм*); $C_3H_2Cl_5COCl$, т. кип. 108°/1 *мм* ($C_3H_2Cl_5COOCH_3$, 110—112°/8 *мм*). Синтезированы эфиры $RO(CH_2)_3COOH$ указаны R, в скобках метод синтеза, т. кип. в °С/*мм*): CH_3 (V, R = OH, + $(CH_3)_2SO_4$, в р-ре NaOH, 80°), 103—105/8; C_2H_5 (Ia + C_2H_5ONa в спирте, 80°, 24 часа), 126—138/23; *н*-C_4H_9 (C_4H_9OH, Ia, Na, 140°), 137—180/20; C_6H_5 (C_6H_5ONa + Ia, 200°), 180—185/12, т. пл. 64°, *п*-$NO_2C_6H_4$ ($NO_2C_6H_4ONa$, из 14 *г* $NO_2C_6H_4OH$, 26 *г* Ia, кипячение 24 часа, при больших загрузках возможны взрывы), т. пл. 128°, $(CH_3)_2C_6H_3$ ($(CH_3)_2C_6H_3ONa$ + Ia, 180°, 24 часа), 177/1,5. Эфиры $RO(CH_2)_3COOR$: *н*-C_4H_9 (172 *г*, Ia, 300 *г* C_4H_9OH, 5 *мл* H_2SO_4, 160°, 5 час.), 134/15; C_2H_5, 78—80/16; C_6H_{11}, 155—160/2; C_9H_{19}, 160—165/2. От 200 *г* $OH(CH_2)_2OH$ и 70 *г* NaOH отгоняют воду, при 200° вносят 86 *г* Ia, через час упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде + 4 *мл* HCl, упаривают: $HO(CH_2)_2O(CH_2)_3COONa$ сушат над KOH (150°, вакуум), извлекают спиртом и осаждают эфиром. $HO(CH_2)_2O(CH_2)_3COOC_2H_5$, (из Na-соли с 300 *мл* 7%-ного спирт. р-ра HCl, т. кип. 112°/0,6 *мм*) хлорируют при 80° $SOCl_2$, получают $Cl(CH_2)_2O(CH_2)_3COOC_2H_5$, 125—127°/19 *мм*. $C_6H_5(CH_2)_3COOCH_3$ (т. кип. 100—102°/1 *мм*) гидрируют (Ni, 180°, 200 *ат*) до $C_6H_{11}O(CH_2)_3COOCH_3$, 102—105°/1 *мм*; к-та, т. кип. 135—138°/1 *мм*. *п*-$NaOC_6H_4CH_2C_6H_4ONa$-*п* и Ia (24 часа кипячения) дали $CH_2[C_6H_4O(CH_2)_3COOH]_2$, т. пл. 176°. 100 *г* I, R = CH_3, 300 *г* *н*-$C_9H_{19}OH$ и 2 *г* $NaHSO_4$ (4 часа, 170°) дали *н*-$C_9H_{19}OCH(CH_3)(CH_2)_2COOC_9H_{19}$-*н*, т. кип. 161—165°/0,6 *мм*. К 430 *г* Ia при 50—60° добавляют смесь 300 *г* 40%-ного NaOH и 225 *г* 30%-ного KOH, упаривают (вакуум, ~ 210°) растворяют в воде, подкисляют; выход $O[(CH_2)_3COOH]_2$, т. кип. 200—210°/1 *мм*, т. пл. 81°; диамид, т. пл. 155°; $O[(CH_2)_3COOR]_2$ (даны R, т. кип. °С/*мм*): CH_3, 154—155/12; C_2H_5, 109—110/0,4; C_4H_9, 165/2; диэтилгексиловый эфир, т. кип. 220°/5 *мм*; Ia, CH_3SNa и CH_3OH кипятят 12 час., упаривают, нагревают до 120°, выделяют $CH_3S(CH_2)_3COOH$, 138—145°/9 *мм*; этиловый эфир, т. кип. 165°/1,3 *мм*. Также получены $RS(CH_2)_3COOH$ (R, т. кип. в °С/*мм*): C_2H_5, 144/10; C_6H_5, 182/5, т. пл. 69°; *п*-$CH_3C_6H_4$, 180/4, т. пл. 81°; β-$C_{10}H_7$, т. пл. 89°. 430 *г* Ia нагревают с 110 *г* Na_2S при 200°, отгоняют Ia, остаток растворяют в воде и HCl выделяют 240 *г* $S[(CH_2)_3COR]_2$ (X), R = HO, т. пл. 100°. Эфиры X (R, т. кип. в °С/*мм*): CH_3O, 132—136/0,6; C_2H_5O, 138—140/0,8; *изо*-C_4H_9O, 180/0,5; *н*-C_4H_9O, 172—175/0,6 (из Ia и Na_2S в р-ре C_4H_9OH при 120°); диэтилгексиловый эфир X, R = OH, т. кип. 210—225°/0,6 *мм*. Через X, R = OH пропускают NH_3 при 150° до выделения 2 молей воды; т. пл. X, R = NH_2, 148°. Далее приведены R и т. пл. в °С X: CH_3NH, 127; C_2H_5NH, 133; *н*-C_4H_9NH, 133; *изо*-C_4H_9NH, 129; цикло-$C_6H_{11}NH$, 165. X, R = $NHNH_2$ (из X, R = OCH_3, и NH_2NH_2, отгонкой CH_3OH) 130°. 50 *г* Na_2S_2 кипятят 4 часа с 120 *г* Ia в 170 *г* *н*-C_4H_9OH, выливают в воду, водн. слой подкисляют HCl при 0—10°, получают 100 *г* $S_2((CH_2)_3COOH)_2$ т. пл. 107°. В 100 *г* X, R = OH, и 0,7 *л* воды 3 часа при 20° пропускают Cl_2, при 0° выпадает 110 *г* $O_2S((CH_2)_3COOH)_2$, т. пл. 198°; приведены т. пл. в °С диэфиров: метилового 67, этилового 38; *н*-бутилового 44, *изо*- бутилового 41, циклогексилового 76. 300 *г* Ia и 170 *г* NaCN нагревают при 200°, растворяют в воде, подкисляют, упаривают в вакууме, при —5° выделяется V, R = CN, т. пл. 35°, при перегонке в вакууме дает глутаримид. $CN(CH_2)_3COOCH_3$ (т. кип. 116—120°/20 *мм*) гидрируется с NH_3 (Co, 90° и 200 *ат*) в пиперидон. 200 *г* Ia и 80 *г* KCNO нагревают до 200°, растворяют в воде, выделяют к-той V, R = N-пирролидонил, т. кип. 202°/2 *мм*. Нагреванием Ia с 1 *экв* RNH_2 при 100—150° получены $HO(CH_2)_3CONHR$ (R, т. пл. в ° С): CH_3, т. кип. 153—158°/1 *мм*; $HOCH_2CH_2$, 50; *н*-C_4H_9, т. кип. 156°/2 *мм*; *н*-$C_{12}H_{25}$, 78—79; *н*-$C_{18}H_{37}$, 86—87; олеил, 63—64; $C_6H_5CH_2$, 70—72. $NH_2(CH_2)_2NH_2$ и $NH_2(CH_2)_6NH_2$ дали с Ia $HOOC(CH_2)_3NH(CH_2)_nNH(CH_2)_3COOH$, где $n = 6$ (т. пл. 124) и $n = 2$ (т. пл. 139°; диацетильное производное, т. пл. 132°). При нагревании 475 *г* Ia и 120 *г* NH_3 (8 час, 230°) получают 430 *г* IIa. N-ацилпроизводные IIa (ацил, т. кип. в °С/*мм*): CH_3CO, 118/20; C_2H_5CO, 112/12 т. пл. 76°; C_3H_7CO, 115/8; C_6H_5CO, т. пл. 89°; *п*-$NO_2C_6H_4CO$, т. пл. 120—121°; *п*-$CH_3C_6H_4SO_2$, т. пл. 149. Нагреванием Ia с RNH_2 получены II (R, отношение Ia к RNH_2,

в *г*, т-ра р-ции в °С, время р-ции в часах, т. кип. **II** в С/*мм*): CH_3, 344/248, 250, 7, 206/760,86—90/12, 65—67/1, т. пл. —24°: хлоргидрат, т. пл. 86—88°; C_2H_5, 258/135, 300, 7, 218/760, 92—95/12, 53—55/0,5 (омыляется в **V**, R = C_2H_5NH, т. пл. 123°); *н*-C_3H_7, 86/80, 240, 117—120/23; $HO(CH_2)_3$, 86/73, 250, 5, 123—128/0,5; *изо*-C_3H_7, 86/80, 240, 20, 110—115/25; *н*-C_4H_9, 292/344, 300, 7, 118—120/13, 80—85/05; *изо*-C_4H_9, 173/292, 250, 20, 122/20; *изо*-C_5H_{11}, 300/490, 250, 20, 136—142/20; *изо*-C_6H_{13}, 300/560; 250, 20, 146—151/25; *н*-$C_{12}H_{25}$, 86/185, 250, 6, 174—175/1; *н*-$C_{18}H_{37}$, 86/247, 300, 5, 190—195/0,5; олеил, 86/267, 300, 5, 170—190/0,5; C_6H_{11}-цикло, 172/198, 300, 7, 94—97/0,5; $NH_2CH_2CH_2$, 240/344, 280, 7, 125—130/0,5 (побочно N,N′-этилен-*бис*-пирролидон, 218—222/18, 150—155/1,5, т. пл. 116°); $NH_2(CH_2)_6$, 139/520, 250, 15, 205—212/19, 132—137/0,2 (при соотношении 310/146 образуется N,N′-гексаметилен-*бис*-пирролидон 240—246/3, 218—225/0,1); α-$C_{10}H_7$, 86/143, 250, 5, 174—178/0,8, т. пл. 110—112°; β-$C_{10}H_7$, 100/100, 220, 4, т. пл. 125°; 7-окси-1-нафтил, 86/159, 260, 5, т. пл. 214; *м*-$NH_2C_6H_4$, 172/490, кипячение 48 час. в тетралине, 205—210/1, т. пл. 105—107° (при соотношении 86/108, 300°, 7 час. образуется N,N′-*м*-фенилен-*бис*-пирролидон, т. пл. 170—172°); *п*-$NH_2C_6H_4$, 258/324, 270, 7, т. пл. 127°; *п*-$CH_3CONHC_6H_4$, 86/150, 250, 6, т. пл. 207—210; *п*-$NH_2C_6H_4$, 86/184, 300, 7, (**II** извлекают *о*-ClC_6H_4Cl); ацетильное производное (АП) т. пл. 265° (при соотношении 172/184, 300°, 2 часа образуется N,N′-*п*,*п*′-дифенил-*бис*-пирролидон, т. пл. > 275°); 5-NH_2-1-нафтил, 86/158, 300, 7, т. пл. 161°. 200 *г* $HO(CH_2)_3$-$CONH(CH_2)_2OH$ нагревают 5 час., 250°, получают 140 *г* **II**, R = CH_2CH_2OH, 140—143°/1 *мм*. 147 *г* **II**, R = $(CH_2)_2$-Cl и 142 *г* пирролидина (12 час., 160°) дают 50 *г* N,N′-β-пирролидилэтилпирролидона, 181—184°/43 *мм*. 344 *г* **Ia** и 200 *г* диэтилентриамина (15 час., 250°) дали 170 *г* *бис*-(β-пирролидонилэтил)-амина, 244—247°/5 *мм*. 690 *г* **Ia** и 750 *г* $C_6H_5NH_2$ (7 час., 280°) дали 1,1 *кг* **II**, R = C_6H_5, т. кип. 123°/0,2 *мм*, т. пл. 67—68°. 161 *г* **II**, R = C_6H_5, в 540 *г* конц. H_2SO_4 нитруют (0°, 1 час.) 80 *г* HNO (*d* 148), выход **II**, R = *п*-$NO_2C_6H_4$ 180 *г*, т. пл. 131°, гидрируется (Ni-Cr_2O_3, 80°, 200 *ат*) в **II**, R = *п*-$NH_2C_6H_4$, т. пл. 127°, из сульфата которого диазореакцией получают Na-соль *п*-N-пирролидонилфенилгидразин-N′-сульфокислоты. Аналогично **II**, R = C_6H_5, из 172 *г* **Ia** и 370 *г* $C_6H_5CH_2NH_2$ (20 час., 250°) получен **II**, R = $C_6H_5CH_2$, т. кип. 178—187°/14 *мм*. **II**, R = *п*-$NO_2C_6H_4CH_2$, т. пл. 101°; **II**, R = *п*-$NH_2C_6H_4CH_2$, т. пл. 131°. Из *о*-$CH_3C_6H_4NH_2$ (300°) получен **II**, R = *о*-$CH_3C_6H_4$, т. кип. 130—132°/1 *мм*, т. пл. 47, окисленный $KMnO_4$ в **II**, R = *о*-$HOOCC_6H_4$, т. пл. 147°. **II**, R = 2-CH_3-4-$NO_2C_6H_3$, т. пл. 84°; **II**, R = 2-CH_3-4-$NH_2C_6H_3$, т. пл. 143°. Из *м*-$CH_3C_6H_4NH_2$ получен **II**, R = *м*-CH_3-C_6H_4, т. кип. 136°/02 *мм*, т. пл. 58°; **II** R = 4-NO_2-3-$CH_3C_6H_3$, т. пл. 90°; **II**, R = 4-NH_2-3-$CH_3C_6H_3$, т. пл. 120°. *м*-$ClC_6H_4NH_2$ дал **II**, R = *м*-ClC_6H_4, т. кип. 143°/0,7 *мм*, т. пл. 66°; **II**, R = 4-NO_2-3-ClC_6H_3, т. пл. 93°. Из *о*-$HOC_6H_4NH_2$ получен (260°) **II**, R = *о*-HOC_6H_4 (**IIб**), т. пл. 131°. 15 **IIб** в 120 *мл* CH_3COOH нитруют при 40° 6 *мл* 98%-ной HNO_3 + 18 *мл* H_2SO_4 до **II**, R = 2-HO-3(5)-$NO_2C_6H_3$; т. пл. 268°; **II**, R = 2-HO-3(5)-$NH_2C_6H_3$, т. пл. 165°. Нитрование 13 *г* **IIб** в 40 *мл* CH_3COOH 9 *мл* HNO_3 (*d* 1,5) при 50° дает **II**, R = 2-HO-3,5-$(NO_2)_2C_6H_2$, т. пл. 165°; АП, т. пл. 179°. При метилировании **IIб** $(CH_3)_2SO_4$ и NaOH получают **II**, R = *о*-$CH_3OC_6H_4$ (**IIв**), 148—152°/0,1 *мм*. 96 *г* **IIв** и 150 *мл* H_2SO_4 при —10° нитруют 40 *мл* HNO_3 (*d* 1,52) и 15 *мл* H_2SO_4, выход **II**, R = 2-CH_3O-3(5)-$NO_2C_6H_3$ 46 *г*, т. пл. 144°; **II**, R = 2-CH_3O-3(5)-$NH_2C_6H_3$, т. пл. 104°. Из **Ia** и *м*-$HOC_6H_4NH_2$ получен (260°) **II**, R = *м*-HOC_6H_4, т. пл. 203°; **II**, R = *м*-$CH_3OC_6H_4$, т. кип. 188°/0,4 *мм*, т. пл. 58°; **II**, *R* = 3-HO-4-$NO_2C_6H_3$, т. пл. 141°; АП, т. пл. 166°. **II**, R = 3-HO-4-$NH_2C_6H_3$, т. пл. 179°. Из *п*-$HOC_6H_4NH_2$ получен (260°) **II**, R = *п*-HOC_6H_4 (**IIг**), т. пл. 162°; АП, т. пл. 117°, при нитровании дает мононитросоединение $C_{12}H_{12}O_5N_2$, т. пл. 189°. 50 *г* **IIг** в 400 *мл* CH_3COOH нитруют при 35—40° 25 *мл* HNO_3 (*d* 1,5) до **II**, R = 4-HO-3,5-$(NO)_2C_6H_2$, т. пл. 165°; АП, т. пл. 165°. Метилирование **IIг** дает **II**. R = 4-$CH_3OC_6H_4$, т. пл. 115°, который нитруется в H_2SO_4 при 5—10° 75%-ной HNO_3 до **II**, R = 4 CH_3O-3-$NO_2C_6H_2$, т. пл. 123°; **II**, R = 4-CH_3O-3-$NH_2C_6H_2$, т. пл. 108°. Кипятят 86 *г* **Ia**, 108 *г* *о*-$NH_2C_6H_4$-NH_2, 400 *мл* HCl (1 : 1), выделяют 2-γ-оксипропилбензимидазол, т. пл. 163°. Также из 3,4-диаминотолуола получают 2-γ-оксипропил-5-метилбензимидазол, т. пл. 137°; из 2,3-нафтилендиамина — 2-γ-оксипропилнафтимидазол, т. пл. 216°. 258 *г* **Ia** и 324 *г* *о*-$NH_2C_6H_4NH_2$ (7 час., 270°) дали 1,2-триметиленбензимидазол, т. кип. 130°/0,2 *мм*, т. пл. 115°, нитруется при 10—15° в мононитросоединение $C_{10}H_9O_2N_3$, т. пл. 173°, которое гидрируют в амин $C_{10}H_{11}N_3$, т. пл. 205°; АП т. пл. 266°. Аналогично **Ia** и 2,3-нафтилендиамин дают 1,2-триметиленнафтимидазол, т. пл. 168—170°. Кипятят 4 часа 340 *г* **IIa**, 200 *мл* 30%-ного CH_2O и 10 *мл* конц. HCl, нейтрализуют, отгоняют 230 *г* **II**, R = CH_2OH, 185—188°/4 *мм*. 170 *г* **IIa** кипятят с 0,2 *л* 40%-ного NaOH, при 20° прибавляют 108 *г* $CH_2{=}CHCN$ и после стояния подкисляют HCl, упаривают в вакууме, извлекают CH_3OH 100 *г* **V**, R = $NH(CH_2)_2CN$, т. пл. 136°; АП, т. пл. 129°. **V**, R = $NH(CH_2)_2CN$ при 150° дает **II**, R = $CN(CH_2)_2$, (**IIд**), т. кип. 148—151°/1,5 *мм*, который превращается метанольным HCl в **II**, R = $CH_2CH_2COOCH_3$, 175—185°/25 *мм*; к-та, т. кип. 230—234°/24 *мм*. 450 *г* **IIд** и 0,4 *л* 20%-ного спирт. р-ра NH_3 гидрируют (Co, 100°, 200 *ат*), получают 170 *г* 1,2-триметилен-1,4,5,6-тетрагидропиримидина (т. кип. 81—83°/1—2 *мм*; пикрат, т. пл. 315°) и 60 *г* **II**, R = $(CH_2)_3NH_2$, т. кип. 121—124°/1.5 *мм* (получен также из $CH_2{=}CHCN$ и **V**, R = NH_2 (водн. р-р, 120°, 15 час.) с последующим гидрированием). Гидрирование **V**. R = $NH(CH_2)_2CN$ (Co, 100°, 100 *ат* дает N-γ-аминопропилпирролидин, т. кип. 120—130°/13 *мм*; пикрат, т. пл. 145°. Из **IIa** и C_6H_5NCO (2 часа, 180°) получен **II**, R = $CONHC_6H_5$, т. пл. 98°, из **IIa** и *м*-$C_6H_4(NCO)_2$ получают фенилендиамид *м*-*бис*-(пирролидон-N-карбоновой к-ты), т. пл. 190°, из **IIa** и $OCN(CH_2)_6NCO$ (120°) — гексаметилендиамид *бис*-(пирролидон-N-карбоновой к-ты), т. пл. 95°, из **IIa** и *п*-$CH_3C_6H_4SO_2NCO$ (кипячение в C_6H_6) — *п*-толуолсульфамид **II**, R = COOH, т. пл. 153°. К 70 *г* Na в 0,5 *л* C_6H_6 добавляют (80°) 260 *г* **IIa**, C_6H_6 заменяют ксилолом, добавляют 200 *г* $O(CH_2CH_2$-$Cl)_2$, 3 часа кипятят, получают 170 *г* *бис*-(β-N-пирролидонил)-диэтилового эфира, 195—200°/0,15 *мм*. Аналогично получены (реагент, условия р-ции, в-во, т. кип. в °С/*мм*): $ClCH_2COOC_2H_5$ (2 часа, 80°), **II**, R = $CH_2COOC_2H_5$, 108—113/1—2 (к-та т. пл. 143°); эпихлоргидрин (спирт. р-р), **II**, R = $C_2H_5OCH_2CHOHCH_2$, 139—142/2; 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3Cl$ (спирт. р-р, кипячение с 40%-ным NaOH 1 час), **II**, R = 2,4$(NO_2)_2C_6H_3$, т. пл. 86°. Кипячением **IIa**, *п*-$NO_2C_6H_4COCl$, ацетона и C_5H_5N получают **II**, R = *п*-$NO_2C_6H_4CO$, т. пл. 126°, кипячением 12 час. **IIa**, и CaO в воде (после упаривания р-ра) — Ca-соль **V**, R = NH_2, т. пл. 193°; HCl-соль к-ты, т. пл. 133°; **V**, R = CH_3CONH, т. пл. 129°; γ,γ′-оксамидодимасляная к-та, т. пл. 215°; γ-сукцинимидомасляная к-та, т. пл. 104°; γ-фталимидомасляная к-та, т. пл. 118°; *н*-бутиловый эфир, т. кип. 262—267°/24 *мм*; γ-фталамидомасляная к-та, т. пл. 127°, γ-уреидомасляная к-та, т. пл. 175°; **V** R = $C_3H_7SO_2NH$, т. пл. 86°; $CH_2[CH_2SO_2$-$NH(CH_2)_3COOH]_2$, т. пл. 176°. К 206 *г* **V** R = NH_2 0,4 *л* формалина и 0,7 *л* 50%-ной H_2SO_4 при 0° добавляют 600 *г* 34%-ного р-ра NaCN, через 24 часа (40°) получают 225 *г* **V**, R = $(CNCH_2)_2N$, т. пл. 108°. **II**, R = CH_3, гидролизуют $Ba(OH)_2$, как **IIa**, получают **V**, R = CH_3NH, т. пл. 146°, к последней прибавляют при 0—5° $ClCOOC_2H_5$, $ClCH_2COOC_2H_5$ или $Cl(CH_2)_4Cl$ и одновре-

менно 40%-ный NaOH, получают $CH_3N(R)(CH_2)_3COOH$: R = $COOC_2H_5$, т. кип. 195—200°/16 *мм*; ($CH_3N(COOC_2H_5)$-$(CH_2)_3COOC_2H_5$, т. кип. 160—165°/25 *мм*); R = $CH_2COOC_2H_5$, —; R = $Cl(CH_2)_4$, т. пл. 196°. Гидролизом 1,2-этилен-*бис*-пирролидона получают $[CH_2NH(CH_2)_3COOH]_2$, т. пл. 185° (разл.). Осторожно нагревают $Cl(CH_2)_4Cl$ + + 4% KJ с **II**, R = K, извлекают эфиром, р-рители отгоняют до 130°/16 *мм*; $[CH_2CH_2NH(CH_2)_3COOH]_2$ т. кип. 52°. Гидролизом гексаметилен-*бис*-пирролидона получают $[(CH_2)_3NH(CH_2)_3COOH]_2$, т. пл. 216°; *бис-м*-нитробензоильное производное, т. пл. 185°; 2HCl-соль этилового эфира, т. пл. 240°; 2HCl-соль бутилового эфира, т. пл. 205°; *бис*-нитрозопроизводное, т. пл. 120°. К-та с фталевым ангидридом дает $[(CH_2)_3N(COC_6H_4$-COOH-*о*$)(CH_2)_3COOH]_2$, т. пл. 145° (из сп.). 182 *г* **II**, R = C_6H_5, 2 *л* 1 н. NaOH и 0,8 *л* воды нагревают 5 час., 240°, добавляют 0,6 *л* 1 н. HCl, через 2 дня получают 80 *г* **V**, R = C_6H_5NH, т. пл. 55°. **II**, R = *п*-$NO_2C_6H_4$, гидролизуется кипячением с водн. $Ba(OH)_2$ до **V**, R = *п*-$NO_2C_6H_4NH$, т. пл. 186°, из которой получена (Ni-Cr_2O_3, 80°, 200 *ат*) **V**, R = *п*-$NH_2C_6H_4NH$, т. пл. 154—160°. При гидрировании **V**, R = *п*-$NO_2C_6H_4CONH$ (из **II**, R = $NO_2C_6H_4CO$ и NaOH) получают **V**, R = *п*-$NH_2C_6H_4$-CONH, т. пл. 114°. 100 *г* **IIa**, кипятят с 203 *г* 2,4-$(NO_2)_2$-C_6H_3Cl, 0,4 *л* воды и 0,1 *л* 40%-ного NaOH подкисляют CH_3COOH, выделяют 120 *г* **V**, R = 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3NH$, т. пл. 142°, восстанавливается р-ром $FeSO_4 + NH_4OH$ в **V**, R = 2-NH_2-4-$NO_2C_6H_3NH$. Гидролиз **II**, R = *о*-CH_3-C_6H_4, 0,5 н. NaOH (5 час., 240°) дает **V**, R = *о*-$CH_3C_6H_4NH$, т. пл. 72—73°. **II**, R = β-$C_{10}H_7$, гидролизуют р-ром Na в CH_3OH (130°) в **V**, R = β-$S_{10}H_7NH$, т. пл. 101°, 220 *г* K-индола и 220 *г* **Ia** при 200° (10 час.) дают γ-N-индолилмасляную к-ту, т. кип. 180°/2 *мм*, т. пл. 70°. Также карбазол-K и **Ia** дают γ-N-карбазолмасляную к-ту (т. пл. 150°), а *п*-$CH_3C_6H_4SO_2NHNa$ и **Ia** дают **V**, R = = *п*-$CH_3C_6H_4SO_2NH$, т. пл. 131°. 86 *г* **Ia** кипятят 50 час. с 400 *г* $(н$-$C_4H_9)_2NH$ и 13 *г* $(NH_4)_2SO_4$, отгоняя воду; выход $(н$-$C_4H_9)_2N(CH_2)_3CON(C_4H_9)_2$ 238 *г*, т. кип. 160°/1 *мм*. Аналогично 157 *г* цикло-$C_6H_{11}NH_2$, 26 *г* $(NH_4)_2SO_4$ и 150 *г* Na_2SO_4 (12 час., 180°) дают 59 *г* *н*-$C_6H_{11}NH(CH_2)_3CONHC_6H_{11}$ (т. кип. 180—193°/1,2 *мм*), **Ia** и пирролидин (20 час., 180°) — пирролидид **V**, R = = γ-пирролидил, т. кип. 182—184°/9 *мм*, 135—141°/1 *мм*. К 200 *г* $AlCl_3$ в 0,4 *л* C_6H_6 при 50—55° добавляют 86 *г* **Ia**, получают 115 *г* **V**, R = C_6H_5 (**Va**) (т. кип. 175°/20 *мм*, т. пл. 51°); хлорангидрид, т. кип. 140°/12 *мм*; ангидрид, т. пл. 46—48°, и γ,γ'-*п*-фенилендимасляную к-ту, т. пл. 128°; диметиловый эфир, т. кип. 155°/1 *мм*; ди-*н*-бутиловый эфир, т. кип. 171°/1 *мм*. **Va** нитруют в $(CH_3CO)_2O$ HNO_3 (*d* 1,42) при 20—40°; получают R = *п*-$NO_2C_6H_4$ **(Vб). т. пл. 95° (из 50%-ной CH_3COOH), с примесью V**, R = *о*-$NO_2C_6H_4$, т. пл. 55—57°. **Vб** гидрируется над $Pd/CaCO_3$ в **V**, R = *п*-$NH_2C_6H_4$, т. пл. 127°. При 270° над H_3PO_4/C **Va** циклизуется в α-тетралон. К 33 *г* **Va** в 100 *мл* конц. H_2SO_4 при 20° добавляют 14 *мл* HNO_3 и 14 *мл* H_2SO_4, получают 7-нитротетралон, т. пл. 105°, который гидрируется ($Pd/CaCO_3$) в 7-аминотетралон, т. пл. 137°. Так же, как **Va**, из C_6H_5Cl и **Ia** получают **V**, R = *п*-ClC_6H_4, т. кип. 181—184°, т. пл. 78°, из толуола и **Ia** при 55° — **V**, R = $CH_3C_6H_4$, 140—150°/1 *мм* (смесь *о*- и *п*-изомеров). В смесь 2,1 *л* $C_6H_5C_2H_5$ и 258 *г* **Ia** при 20° вносят 1 *кг* $AlCl_3$, через 4 часа (60°) выделяют 530 *г* **V**, R = *п*-$C_2H_5C_6H_4$ (**Vв**), т. пл. 68°. Метиловый эфир **Vв** гидрируют и омыляют, получают **V**, R = = 4-$C_2H_5C_6H_{10}$-цикло, 135—137°/1 *мм*. К 150 *г* янтарного ангидрида (**XI**) в 0,9 *л* C_6H_6 за 2 часа добавляют 225 *г* $AlCl_3$, через 4 часа, 60° + 12 час., выделяют (20°) $CO(CH_2)_2COOH$ (**XII**, R = C_6H_5) (т. пл. 115°; метиловый эфир, 122—125°/1 *мм*; этиловый эфир, 127—128°/1 *мм*), гидрируется в 20%-ном NH_4OH (Ni-Cr_2O_3, 150°, 50 *ат*) до $C_6H_5CH(NH_2)(CH_2)_2COOH$, т. пл. 73°, которая при 130—140° переходит в $RCH(CH_2)_2CONH$ (**XIII**, R = C_6H_5), т. пл. 108°, последний нитруется в конц. H_2SO_4 при 5—10° смесью HNO_3 (*d* 1,51) и H_2SO_4 до **XIII**, R = *п*-$NO_2C_6H_4$ (**XIIIa**), т. пл. 139°. **XIII**, R = *п*-NH_2-C_6H_4 получен из **XIIIa** (Ni-Cr_2O_3, 50°, 200 *ат*), т. пл. 180—182°. К 70 *г* **XI** и 100 *г* $AlCl_3$ добавляют 350 *г* анизола, через 12 час. выделяют 65 *г* **XII**, R = *п*-CH_3-OC_6H_4, т. пл. 147°, которая при гидрировании (Ni/Cr_2O_3, 190°, 200 *ат*) в 1,5 *л* 20%-ного NH_4OH дает 61 *г* **XIII**, R = *п*-$CH_3OC_6H_4$ (**XIIIб**), т. пл. 133°. К 40 *г* **XIIIб** в 250 *мл* конц. H_2SO_4 + 40 *мл* CH_3COOH добавляют при 5—12° 14 *мл* HNO_3 + 14 *мл* H_2SO_4, получают **XIII** R = 4-CH_3O-3,5-$(NO_2)_2C_6H_2$, т. пл. 178°, который при гидрировании (50°, 200 *ат*) дает **XIII**, R = 4-CH_3O-3,5-$(NH_2)_2C_6H_2$, т. пл. 180°. Из **XI**, толуола и $AlCl_3$ (10 час., 60—70°) получена **XII**, R = *п*-$CH_3C_6H_4$, т. пл. 127°; из $C_6H_5CH_2$ и **XI** получена **XII**, R = *п*-$C_2H_5C_6H_4$, гидролизованная в 10%-ном р-ре Na_2CO_3 (170°, 200 *ат*) до **Vв**, а в р-ре декалина при 240—250° — до 7-этилдекалона-1, т. кип. 218—226°/0,25 *мм*. При действии 1080 *г* $AlCl_3$ на смесь 480 *г* $C_6H_5C_3H_7$-*изо*, 100 *г* **X**, 2 *л* $C_6H_5NO_2$ и 0,5 *л* $C_2H_2Cl_4$ получают 780 *г* **XII**, R = = *п*-*изо*-$C_3H_7C_6H_4$, т. пл. 137°, которая при гидрировании (200°, 200 *ат*) в рассчитанном кол-ве 1,5%-ного NaOH дает **V**, R = *п*-*изо*-$C_3H_7C_6H_4$, т. пл. 86°; этиловый эфир, т. кип. 138—142°/0,15 *мм*. Из дифенила и **XI** в $C_6H_5NO_2$ ($AlCl_3$, 20°) получают **XII**, R = *п*-дифенил, т. пл. 185°, гидрируется (100°, 200 *ат*) в 3%-ном р-ре Na_2CO_3 до **V**, R = *п*-дифенил, т. пл. 115°. Из $C_6H_5C_6H_{11}$-цикло и **XI** в $C_6H_5NO_2 + C_2H_2Cl_4$ ($AlCl_3$, 12 час., 10°) получена **XII**, R = *п*-$C_6H_{11}C_6H_4$, т. пл. 130°, гидрированная (190—220°, 200 *ат*) в 1,7%-ном NaOH в **V**, R = = *п*-$C_6H_{11}C_6H_4$, т. кип. 193—195°/0,2 *мм*, т. пл. 48°. Из $(C_6H_5)_2O$ и **XI** ($AlCl_3$, $C_2H_2Cl_4 + C_6H_5NO_2$, 48 час., 0°) получена **XII**, R = $C_6H_5OC_6H_4$, т. пл. 179—180°, гидрированная (200°, 200 *ат*) в 2,6%-ном NaOH в **V**, R = = $C_6H_5OC_6H_4$, т. пл. 109°; этиловый эфир, т. кип. 188—192°/0,2—0,3 *мм*. Из тетралина, **XI**, $AlCl_3$ в $C_6H_5NO_2$ при 5—10° получают **XII**, R = 2-тетралил, т. пл. 123°, гидрируется в декалине при 200° до **V**, R = 2-тетралил, т. кип. 180—184°/0,2 *мм*, т. пл. 49°. К 92 *г* аценафтена и 66 *г* **XI** в $C_6H_5NO_2 + C_2H_2Cl_4$ при 0° добавляют 160 *г* $AlCl_3$, после стояния при 0° нагревают до 20° и выделяют 120 *г* **XII**, R = 3-аценафтил, т. пл. 153—155°, гидрируется (100°) в 4%-ном р-ре Na_2CO_3 в **V**, R = 3-аценафтил, т. пл. 149°; при 200°, 200 *ат* H_2 образуется в-во, $C_{16}H_{20}O_2$, т. кип. 205—211°/0,7 *мм*, т. пл. 98°. И. К.

4510. Новый метод синтеза циклобутановых углеводородов. Левина Р. Я., Кузьмин М. Г., Шабаров Ю. С., Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 1, 170—171

Показано, что тетрагидропиридазины при нагревании в присутствии KOH и Pt разлагаются с выделением N_2 и образованием циклобутанов (ЦБ) аналогично образованию циклопропанов из пиразолинов по р-ции Кижнера. Наряду с ЦБ образуются два этиленовых углеводорода. Диэтиловый эфир азодикарбоновой к-ты с 1-фенилбутадиеном-1,3 в C_6H_6 при охлаждении дает 3-фенил-1,2-дикарбэтокси-1,2,3,6-тетрагидропиридазин, выход 92%, т. кип. 199—200°/7,7 *мм*, т. пл. 47° (из CH_3OH), который при кипячении 3 часа с метанольным р-ром KOH превращается в 3-фенил-1,4,5,6-тетрагидропиридазин (**I**), выход 79%, т. кип. 160°/8 *мм*, т. пл. 108° (из CH_3OH). Разложение **I** нагреванием до 300° в присутствии небольших кол-в KOH и Pt на глине приводит к C_2H_4, стиролу и фенилциклобутану, выход 35%, т. кип. 189—190°/750 *мм*, $n^{20}D$ 1,5269, d_4^{20} 0,9375. Л. Хейфиц

4511. О взаимодействии реактива Иоцича с Δ²-циклопентенилхлоридом. Платэ А. Ф., Станко В. И., Докл. АН СССР, 1957, 113, № 3, 616—619

При взаимодействии Δ^2-циклопентенилхлорида (I) с реактивом Иоцича в эфирном р-ре в присутствии Cu_2Cl_2 или без нее (3 часа при ~20° и 6 час. на водяной бане) образуются ди-Δ^2-циклопентенилацетилен (II) (выход 20—36%, т. кип. 106°/9—9,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5172, d_4^{20} 0,9596) и Δ^2-циклопентенилацетилен (III) (выход 28—35%, т. кип. 97,2°/752 *мм*, $n^{20}D$ 1,4363, d_4^{20} 0,8014). Выходы II и III не зависят от относительных кол-в взятых реагентов. Строение II доказано гидрированием над скелетным Ni в 1,2-дициклопентилэтан (IV) (т. кип. 92°/8—8,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,46628, d_4^{20} 0,8620), а строение III — гидрированием до этилциклопентана, т. кип. 102,8°/750 *мм*, $n^{20}D$ 1,4198, d_4^{20} 0,7668. При введении в р-цию циклопентанона (после того как 50% I уже прореагировало) образуются **II**, **III**, 1,2-ди-(1-оксициклопентил)-ацетилен (**V**) и 1-(Δ^2-циклопентенил)-2-(1-оксициклопентил)-ацетилен (**VI**). **II** и **V** из смеси не выделялись, а гидрированием над скелетным Ni были переведены соответственно в **IV** и 1,2-ди-(1-оксициклопентил)-этан, т. пл. 131—132° (из ацетона). Из **VI** гидрированием над скелетным Ni дегидратацией с $(COOH)_2$ и повторным гидрированием получен **IV**.

Н. Куплетская

4512. Гидрирование циклопентадиена в бинарных смесях с непредельными углеводородами на Pd- и Pt-чернях. Фрейдлин Л. Х., Полковников Б. Д., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 5, 541—545

Изучалась последовательность гидрирования циклопентадиена (I) до циклопентена (II) в бинарных смесях с непредельными углеводородами (мол. соотношение 1 : 2) на Pd-черни в циклогексане и Pt-черни в спирте. Найдено, что в присутствии Pd-черни, как и скелетного Ni, I избирательно гидрируется в бинарной смеси с циклогексеном (**III**) и неизбирательно в смеси со стиролом (**IV**), в смеси с толаном (**V**), над Pd-чернью (в отличие от Ni) **I** гидрируется неизбирательно. В присутствии Pt-черни **I** в бинарных смесях с II и октеном (**VI**) гидрируется неизбирательно. Все смеси гидрируются по нулевому порядку, причем скорость гидрирования смеси значительно меньше суммы скоростей гидрирования компонентов. Гидрирование I—V, взятых отдельно, на Pd-черни также протекает по нулевому порядку (скорость р-ции сохраняется постоянной до поглощения 40—70% теоретически рассчитанного H_2), причем по скорости присоединения H_2 углеводороды располагаются в ряд: **I** (11,4) > > **IV** (5,6) > **II** (5,2) > **V** (4,7) > **III** (3,8) (в скобках приведены константы скорости р-ции). На Pt-черни **I** гидрируется с несколько возрастающей скоростью, а **II** и **VI** — с постоянной скоростью, причем **II** быстрее, чем **VI**.

Л. Хейфиц

4513. Превращения этилциклогексана в контакте с Pd-глиноземом в проточной системе при повышенных температуре и давлении водорода. Шуйкин Н. И., Миначев Х. М., Виноградов В. Л., Егоров Ю. П., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 5, 598—603

Показано, что при контактно-каталитич. превращениях этилциклогексана (I) над 0,5%-ным Pd/Al_2O_3 в проточной системе (объемная скорость пропускания I 1,0 час$^{-1}$) при 460° и давлениях H_2 от 35 до 65 *ат* (мол. соотношение $I : H_2 = 1 : 5$) он претерпевает глубокие превращения в различных направлениях: дегидрогенизацию, гидрогенолиз боковой цепочки и изомеризацию с сужением цикла и последующим размыканием 5-членного кольца. Установлено, что с увеличением давления от 35 до 65 *ат* степень превращения I возрастает с 61,4 до 84,8%, выход ароматич. углеводородов (АУ) (*о*-, *м*- и *п*-ксилолы, $CH_3C_6H_5$, $C_2H_5C_6H_5$) снижается от 57,7% до 44,7%, а содержание алканов (А) (*н*-пентан, 2-метилпентан) и цикланов (Ц) (циклопентан, метилциклопентан, *транс*-1,2-диметилциклопентан, *цис-транс-цис*-1,2,4-триметилциклопентан (*цис-транс-цис*-II), *цис-цис-транс*-II, *цис-цис-цис*-II, 1-метил-1-этилциклопентан, циклогексан) увеличивается с 16,7 до 21,1%. При пропускании I над катализатором (460°, 50 *ат*), в котором Al_2O_3 предварительно обработана HF (к-той), образуется на 9,3% больше АУ и на 5,4% меньше А и Ц. Описание аппаратуры см. РЖХим, 1955, 23616.

С. Кустова

4514. Синтетические спазмолитические средства. XIII. Диметиламиноциклогексилдифенилкарбинолы. Михайлишин, Йилек, Протива (Synthetická spasmolytika. XIII. Basické cyklohexyldifenylkarbinoly. Mychajlyszyn Vladimír, Jílek Jiří O., Protiva Miroslav), Chem. listy, 1956, **50**, № 12, 1982—1987 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 3, 799—805, (нем.; рез. русск.)

С целью получения новых спазмолитич. средств синтезированы некоторые диметиламиноциклогексилдифенилкарбинолы. Метилированием метилового эфира N-метилантраниловой к-ты и метилового эфира *м*-аминобензойной к-ты (т. кип. 178—180°/25 *мм*, получен с выходом 76% при гидрировании метилового эфира *м*-нитробензойной к-ты над скелетным Ni при 50° и 120 *ат*) получены соответственно метиловый эфир N,N-диметилантраниловой к-ты (I) (выход 69%, т. кип. 132—136°/15 *мм*; йодгидрат, т. пл. 163° (из водн. ацетона)) и метиловый эфир *м*-диметиламинобензойной к-ты (II) (выход 46%, т. кип. 97—102°/1,3 *мм*; пикрат (ПК), т. пл. 161—163° (из сп.); йодметилат, т. пл. 224° (из водн. сп.)). Гидрированием I, II и этилового эфира *п*-диметиламинобензойной к-ты над Pt в CH_3COOH соответственно получены метиловый эфир 2-диметиламиноциклогексанкарбоновой к-ты (III) [выход 21%, т. кип. 130—132°/40 *мм*; ПК, т. пл. 141° (из сп.)], метиловый эфир 3-диметиламиноциклогексанкарбоновой к-ты (IV) [выход 60%, т. кип. 120—123°/10 *мм*; ПК, т. пл. 138° (из сп.)] и этиловый эфир 4-диметиламиноциклогексанкарбоновой к-ты (V) [выход 38%, т. кип. 124—128°/12 *мм*; ПК, т. пл. 119° (из сп.)]. При дальнейшем гидрировании III над скелетным Ni при 150° и 140 *ат* с небольшим выходом образуется N,N-диметилциклогексиламин, т. кип. 80—87°/40 *мм*; ПК, т. пл. 174° (из сп.). Взаимодействие **III**, **IV** и **V** с C_6H_5MgBr приводит соответственно к 2-диметиламиноциклогексилдифенилкарбинолу (**VI**) (выход 33%, т. пл. 175° (из сп.-бзл.); ПК, т. пл. 200° (из сп.); хлоргидрат (ХГ), т. пл. 253°), 3-диметиламиноциклогексилдифенилкарбинол (**VIII**) [выход 27%, т. пл. 135° (из бзл.); ПК, т. пл. 190° (из сп.); ХГ, т. пл. 243° (из сп.-эф.)] и 4- деметиламиноциклогексилдифенилкарбинол (**VIII**) [выход 12%, т. пл. 149° (из сп.); ХГ, т. пл. 229° (из сп.-эф.)]. При получении **VII** и **VIII** побочно образуются 3-диметиламиноциклогексилфенилкетон [ПК, т. пл. 170° (из сп.)] и соответственно 4-диметиламиноциклогексилфенилкетон; ПК, т. пл. 180°. При кипячении 2 часа с H_2SO_4 (1 : 1) **VII** превращается в 1-диметиламино-3-бензгидрилиденциклогексан; ПК, т. пл. 195° (из сп.); ХГ, т. пл. 227° (из сп.-эф.). ХГ **VI** — **VIII** обладают лишь весьма незначительным спазмолитич. действием. Сообщение XII см. РЖХим, 1957, 47915.

Л. Хейфиц

4515. Исследования в области непредельных циклических углеводородов и их галогенпроизводных. XXV. Взаимодействие метилциклогексадиена-1,3 с гексабромэтаном и хинолином. Домнин Н. А., Черкасова В. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1214—1215

Установлено, что при взаимодействии метилциклогексадиена-1,3 (I) с C_2Br_6 и хинолином (3 часа при 135°, затем при 145—155°) в результате сопряженного галогенирования и дегалогенирования образуется толуол (выход 60—63%). При аналогичном взаимодействии I с *симм*-тетрабромэтаном и изобутилендибромидом

толуола образуется меньше. I получен действием KOH-порошка на смесь 2,3-дибромметилциклогексана и 1,2-дибромметилциклогексана. Сообщение XXIV см. РЖХим, 1957, 68767. Л. Хейфиц

4516. Взаимодействие циклогексилацетилена с низшими предельными одноосновными кислотами. Большухин А. И., Егоров А. Г., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1185—1187

Присоединение CH_3COOH, C_2H_5COOH и C_3H_7COOH к циклогексилацетилену (I) в присутствии Hg-солей этих к-т и $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ приводит соответственно к 1-ацетокси-1-циклогексилэтену (II) (выход 33,8%, т. кип. 123,5—124,5°/56 *мм*, $n^{20}D$ 1,4582, d_0^0 0,9900, d_4^{20} 0,9725, d_{20}^{20} 0,9742), 1-пропионилокси-1-циклогексилэтену (III) (выход 18%, т. кип. 94,5—96°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4580, d_0^0 0,9748, d_4^{20} 0,9585, d_{20}^{20} 0,9601) и 1-бутирокси-1-циклогексилэтену (IV), выход 30%, т. кип. 96—98°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4560, d_0^0 0,9639, d_4^{20} 0,9472, d_{20}^{20} 0,9487; во всех случаях образуется также метилциклогексилкетон (V). II—IV в присутствии уксуснокислого семикарбазида при 100—110° гидролизуются значительно медленнее, чем эфиры, полученные присоединением тех же к-т к октину-1 и его изомерам (РЖХим, 1956, 78079). Во всех случаях среди продуктов гидролиза обнаружен только V [семикарбазон, т. пл. 174—175° (из сп.)], что подтверждает строение II—IV. I получен нагреванием 1,1-дихлор-2-циклогексилэтана (VI) с твердым KOH, выход I 47%, т. кип. 129,5—132°, $n^{20}D$ 1,4580, d_0^0 0,8727, d_4^{20} 0,8543, d_{20}^{20} 0,8556. VI синтезирован конденсацией $CH_2{=}CHCH_2Cl$ с хлористым циклогексилом по известному методу (Schmerling L., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 698), выход 37,7%, т. кип. 92—95°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4811. Л. Хейфиц

4517. О пространственном протекании диенового синтеза циклогептадиена-1,3 и малеинового ангидрида. К изучению бициклических мостиковых систем. Альдер, Мёльс (Über den sterischen Verlauf der Dien-Synthese von Cycloheptadien-(1.3) mit Maleinesäureanhydrid. Ein Beitrag zur Kenntnis bicyclischer Systeme mit Brücken. **Alder Kurt, Mölls Hans-Heinz**), Chem. Ber., 1956, 89, № 8, 1960—1971 (нем.)

Изучена р-ция диенового синтеза циклогептадиена-1,3 (I) с малеиновым ангидридом (II) и установлена конфигурация аддукта (III). Присоединение II к I происходит значительно труднее, чем присоединение II к циклопентадиену (IV) и циклогексадиену-1,3 (V), и приводит к пространственно индивидуальному III. При окислении HNO_3 или O_3 из III получен моноангидрид-2,3 циклогептантетракарбоновой-1,2,3,4 к-ты (VI), который не дает диангидрида, а при окислении $NaMnO_4$ — ангидрид 4,5-дикето-3,6-эндопропиленциклогександикарбоновой-1,2 к-ты (VII), при действии H_2O_2 превращающийся в VI. Ангидридный цикл в VI очень устойчив и расщепляется лишь при длительном нагревании с р-ром Na_2CO_3 или разб. к-той, образуя циклогептантетракарбоновую-1,2,3,4 к-ту (VIII), т. пл. 180° (разл.), которая имеет полную *цис*-конфигурацию, так как дает диангидрид (IX). Следовательно, диеновый синтез I и II протекает обычным образом, и III обладает *эндо*-конфигурацией. Конденсация I с дихлорангидридом фумаровой к-ты (X) приводит к *транс*-аддукту (XI), который после омыления легко окисляется в соответствующую циклогептантетракарбоновую-1 (*цис*), 2(*цис*), 3(*транс*), 4(*цис*) к-ту (XII). Диангидрид XII (XIII) при нагревании перегруппировывается в диангидрид циклогептантетракарбоновой-1(*цис*), 2(*цис*), 3(*транс*), 4(*транс*) к-ты (XIV), образующийся также при нагревании IX. Присоединение HBrO к III — в отличие от аддукта IV и II (XV) — привело не к бромлактонокислоте, а к 5-бром-4-окси-3,6-эндопропиленциклогександикарбоновой-1,2 к-те (XVI). Замыкание лактонного цикла не происходит, потому что OH-группа в XVI занимает *экзо*-положение, а COOH-группы — *эндо*-положение. При обработке XVI р-ром KOH в CH_3OH происходит замена Br-атома на гидроксил и образуется соответствующая 4-оксилактонокислота (XVII). Окисление III H_2O_2 в CH_3COOH дало очень устойчивую окись III (XVIII), которая не расщеплялась даже при 8-дневном нагревании в водн. диоксане про 160°. При действии на XVIII $(CH_3CO)_2O$ получен ангидрид 4,5-диацетокси-3,6-эндопропиленциклогександикарбоновой-1,2 к-ты (XIX), при кислотном омылении давший соответствующую оксилактонокислоту (XX), изомерную XVII по OH-группе. Получение XVII и XX также доказывает *эндо*-конфигурацию III. Ангидридный цикл в III подобно ангидридному циклу аддукта V и II (XXI) — в отличие от XV и аддукта бутадиена и II (XXII) — чрезвычайно устойчив и при подкислении щел. р-ра III не расщепляется. Сравнительное рассмотрение некоторых свойств III, XV, XXI и XXII показало, что углеродный скелет III является довольно жестким и занимает промежуточное положение между углеродным скелетом XXII и скелетами XV и XXI, приближаясь к последним. Подобно этому УФ-спектр 1,2-диметиленциклогексана (XXIII) резко отличается от сходных УФ-спектров жестких копланарных 2,3-диметилен-1,4-эндометиленциклогексана (XXIV), 2,3-диметилен-1,4-эндоэтиленциклогексана (XXV) и 2,3-диметилен-1,4-эндопропиленциклогексана (XXVI). Смесь I и II кипятят в *о*-ксилоле и получают III, выход 90%, т. пл. 114° (из этилацетата). Аналогично из I и X получают XI, т. кип. 79—83°/0,02 *мм*, Смесь 1 ч. XI и 10 ч. воды осторожно нагревают до начала р-ции и получают *транс*-3,6-эндопропиленциклогексен-4-дикарбоновую-12 к-ту (XXVII), т. пл. 202—203° (из водн. CH_3COOH), которая при гидрировании над Pt (из PtO_2) дает предельную к-ту, т. пл. 228—229° (из водн. CH_3COOH), не образующую ангидрида. К 160 *мл* кипящей HNO_3 (*d* 1,4) осторожно прибавляют 10 *г* III, кипятят 2 часа и получают VI, выход 25%, т. пл. 216° (разл.; из 75%-ной HCOOH); диметиловый эфир, т. пл. 163° (из этилацетата). Озонирование III дает VI с выходом 28%. Суспензию 5 *г* III в 200 *мл* воды обрабатывают Na_2CO_3 до растворения и при 50° в токе CO_2 прибавляют по каплям 15%-ный р-р $NaMnO_4$, получают VII, выход 43%, т. пл. 193° (из CH_3CN-лигр.); диметиловый эфир (XXVIII), т. пл. 152° (из бзл.); хиноксалиновое производное XXVIII, т. пл. 190° (из CH_3OH). К 30 *мл* смеси 30%-ной H_2O_2 и лед. CH_3COOH (1 : 3), которую предварительно нагревали 1 час при 85°, прибавляют 2 *г* VII, нагревают 1 час про 100° и получают VI, выход 72%. Смесь 1 ч. VIII и 20 ч. CH_3COCl выдерживают 3 недели при ~20° или кипятят 6 час., получают IX, т. пл. 230°. При многократной перекристаллизации IX из $(CH_3CO)_2O$, CH_3CN или смеси этилацетата с лигроином получают XIV, т. пл. 223—224° (из CH_3CN). Смесь 1 *г* VIII и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 1 час и получают XIV. Окисляют XXVII HNO_3, как описано выше, и получают XII, выход 35%, т. пл. 173° (разл.). Окисление XXVII O_3 дает XII с выходом 25%. Смесь 1 ч. XII и 20 ч. CH_3COCl кипятят 6 час. или выдерживают 3 недели при ~20°, получают XIII, т. пл. 245—248° (разл.). При многократной перекристаллизации XIII (аналогичной перекристаллизации IX) или при кипячении XII с $(CH_3CO)_2O$ получают XIV. К содовому р-ру III прибавляют небольшой избыток Br_2 и получают XVI, т. пл. 173° (из CH_3CN), которая при кипячении с $(CH_3CO)_2O$ дает ангидрид ацетоксибромдикарбоновой к-ты, т. пл. 135° (из этилацетата). Смесь 5 *г* XVI и 20 *мл* 10%-ного р-ра KOH в CH_3OH кипятят 2 часа и получают XVII, т. пл. 193° (разл.; из

CH_3CN-этилацетата); метиловый эфир, т. пл. 148° (из этилацетата). К 10 *г* смеси 30%-ной H_2O_2 и лед. CH_3COOH (1 : 3) прибавляют 2 *г* **III**, нагревают 3 часа при 100° и получают **XVIII**, выход 95%, т. пл. 162° (из этилацетата-лигр.). Смесь 3 *г* **XVIII**, 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,5 *мл* конц. HCl кипятят 16 час. и получают **XIX**, т. пл. 170° (из этилацетата). К суспензии 3 *г* **XIX** в 10 *мл* 2%-ной HCl прибавляют диоксан до растворения, кипятят 30 час. и получают **XX**, выход 1,8 *г*, т. пл. 221° (из CH_3OH); метиловый эфир, т. пл. 118° (из этилацетата-лигр.). Смесь 40 *г* продукта гидрирования **III** (**XXIX**), CH_3OH и H_2SO_4 кипятят 4 часа и получают диметиловый эфир **XXIX**, выход 34 *г*, т. кип. 177—178°/12 *мм*. При восстановлении диметилового эфира **XXIX** $LiAlH_4$ образуется соответствующий гликоль, выход 97%, т. пл. 67° (из лигр.); диацетат, выход 90%, т. кип. 125—126°/0,03 *мм*, т. пл. 37—38°. Пиролиз диацетата при 520° в токе N_2 приводит к **XXVI**, выход 20%, т. кип. 102,9°/30 *мм*. При смешивании **XXVI** и **II** в C_6H_6 получают аддукт, т. пл. 155° (из этилацетата). Аналогично из **XXVI** и **X** получают аддукт, который омыляют р-ром Na_2CO_3 в *транс*-кислоту, т. пл. 214° (из этилацетата-лигр.). При восстановлении диметилового эфира 1,4-эндоэтиленциклогексен-5-дикарбоновой-2,3 к-ты $LiAlH_4$ образуется гликоль (т. пл. 89°), диацетат которого (выход 90%, т. кип. 176°/12 *мм*) гидрируют над Pt (из PtO_2) в предельный диацетат, т. кип. 179°/12 *мм*; пиролиз последнего при 540° приводит к **XXV**, т. кип. 93°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,5106, d_4^{20} 0,9184; аддукт **XXV** с **II**, т. пл. 132° (из лигр.); аддукт **XXV** с диацетиловым эфиром ацетилендикарбоновой к-ты, т. пл. 65° (из CH_3OH). Приведены УФ-спектры **XXIII**—**XXVI**.

В. Андреев

4518. Реакция гуанидина с 2-метокси-3-фенил- и 2-метокси-3-(*п*-метоксифенил)-тропонами. Мурои (2-メトキシ-3-フエニルおよび2-メトキシ-3-(*p*-メトキシフエニル)トロポンに對するグアニジンの作用.室井忠), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 7, 1084—1086 (японск.)

При р-ции 2-метокси-3-фенил-(**I**) и 2-метокси-3-(*п*-метоксифенил)-тропонов (**II**) с хлоргидратом гуанидина (**III**) происходит сужение семичленного цикла и образуются соответственно 2-фенилбензоилгуанидин (**IV**), 2-*п*-метоксифенилбензоилгуанидин (**V**), а также 2-гуанидино-3-(*п*-метоксифенил)-тропон (**VI**). Строение **IV** и **V** подтверждено щел. расщеплением до *о*-$C_6H_5C_6H_4COOH$ (**VII**), *о*-(*п*-$CH_3OC_6H_4$)COOH (**VIII**) и их амидов. Амид **VIII** получают также из **VI**. При обработке **I** и **II** NH_3 в спирте получают 3-фенил-2-аминотропон (**IX**) и 3-(*п*-метоксифенил)-2-аминотропон (**X**), 280 *мг* **I** нагревают 3 часа с 50 *мг* NaOH и 240 *мг* **III** в 3,5 *мл* спирта при 100°, получают 140 *мг* **IV**, т. пл. 203—204° (из сп.), из маточного р-ра после нагревания с 2 н. NaOH выделяют 20 *мг* **VII**. 120 *мг* **I** кипятят 4 часа с 50 *мг* **III** и р-ром 13 *мг* Na в 2 *мл* спирта, получают 40 *мг* **IV** и 30 *мг* **VII**. Нагревают 10 час. 50 *мг* **IV** с 0,5 *мл* водно-спирт. KOH при 100°, получают 20 *мг* амида **VII**, т. пл. 171—173°. Аналогично получают амид **VIII**, т. пл. 114—115° (из. сп.). Из 180 *мг* **II** при нагревании с 150 *мг* **III** в 2,5 *мл* спирта, 30 *мг* NaOH, 3 часа при 100°, получают 30 *мг* **VI**, т. пл. 166—167° (из сп.), а из маточного р-ра после обработки 2 н. NaOH выделяют 70 *мг* **V**, т. пл. 176—177° (из сп.), и после нейтр-ции HCl (к-той) — 10 *мг* **VIII**. 50 *мг* **I** нагревают 2 часа со спирт. NH_3 при 100°, получают 40 *мг* **IX**, т. пл. 126—128°. Аналогично получают **X**, т. пл. 136—137°. Приведены УФ-спектры **IV**, **V**, амида **VIII** и **X**.

Н. Швецов

4519. Изучение алициклических соединений. Часть IX. 1,2,3,4,5,8,9,10,11,12-декагидродициклогепта-[а, с]-бензол. Розенфельдер, Гинзбург (Alicyclic studies. Part IX. 1:2:3:4:5:8:9:10:11:12-decahydrodicyclohepta-[a, c]-benzene. Rosenfelder Walter J., Ginsburg David) J. Chem. Soc., 1957, Marsh, 1301—1302 (англ.)

1,2,3,4,5,8,9,10,11,12-декагидродициклогепта-[а, с]-бензол (**I**) синтезирован следующим образом. Восстановление 1,2,3,4,5,6,8,9,10,11,12, 5а, 12а, 12в-тетрадекагидро-6-оксодициклогепта-[а, с]-бензола (**II**) приводит к соответствующему спирту, который при дегидратации с помощью β-$C_{10}H_7SO_3H$, Al_2O_3 или $POCl_3$ в C_5H_5N дает смесь соответствующих гомоаннулярного ($\lambda_{макс}$ 2740 A) и гетероаннулярного ($\lambda_{макс}$ 2450 A) диенов, т-ра кипения смеси 127—128° /1 *мм*, 120—122°/ 0,5 *мм*. Дегидрирование смеси диенов нагреванием с S (1 час при 180°/25 *мм*), Se (2 часа при 200° и 1 час при 345°) или бромированием N-бромсукцинимидом с последующим дегидробромированием лутидином приводит к **I**, т. кип. 144—147°/2,3 *мм*, т. пл. 57—57,5° (из эф.-CH_3OH). Приведены УФ-спектры **I** и смеси диенов.

Часть VIII см. РЖХим, 1958, 1233.

Л. Хейфиц

4520. Химия акрилонитрила. III. Синтез диспиро-[5,1,5,3]-гексадекантриона-3,7,11. Цзинь Шэн, Син Ци-и (Chemistry of acrylonitrile. III. Synthesis of dispiro /5,1,5,3/ hexadecanetrione-3,7,11. King Sheng, Hsing Chiyi) 中國科學, Чжунго кэсюэ Acta sci. sinica, 1956, 5, № 3, 455—460 (англ.) Хуасюэ сюэбао, 化學學報, Acta Chim. Sinica, 1956, 22, № 2, 138—143 (кит., рез. англ.)

Из ранее описанного (Bruson, Riener, J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 2850) 2,2,6,6-тетра-(β-цианэтил)-циклогексанона омылением с последующей этерификацией образующейся к-ты получают 2,2,6,6-(β-карбэтоксиэтил)-циклогексанон (выход 80,3%, считая на к-ту, т. кип. 240°/0,5 *мм*), который после циклизации по Дикману (6 час. при 110—115°) дает 4,10-ди-(β-карбэтоксиэтил)-диспиро-[5,1,5,3]-гексантрион-3,7,11 (**I**) (выход 56,7%, т. пл. 138—139° (из сп.)), имеющий строение (**Iа**) или (**Iб**). **I** после 6-час. кипячения с CH_3COOH-HCl превращается в диспиро-[5,1,5,3]-гексадекантрион-3,7,11 (**II**), выход 93%, т. пл. 156—157° (из сп.); *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 135—139°);

Iа,б   II—IV

а $R=COOC_2H_5$; $R'=H$; б $R=H$, $R'=COOC_2H_5$; **II** $R=R'=H$; **III** $R=R'=(CH_2)_2CN$; **IV** $R=R'=-CH_2CH_2COCH_2CH_2-$

фенилгидразон, 208—210° (разл.). С избытком $CH_2=CHCN$ в присутствии 1 капли 40%-ного KOH в р-ре *трет*-C_4H_9OH **II** дает 2,2,4,4,10,10,12,12-окта-(β-цианэтил)-диспиро-[5,15,5,3]-гексантрион (**III**), выход 48%, т. пл. 192—194° (из ацетона), из которого легко может быть получен полиспирокетон (**IV**). Сообщение II см. РЖХим, 1957, 44575.

Л. Хейфиц

4521. Простой метод получения адамантана. Шлейер (A simple preparation of adamantane. Schleyer Paul von R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3292 (англ.)

Содержащийся в нефти трициклич. углеводород адамантан (**I**) получен кипячением (~ 12 час.) *эндо*-триметиленнорборнана (*эндо*-**II**) с $AlBr_3$ или $AlCl_3$ (10% от веса *эндо*-**II**), выход чистого **I** 12—13%, т. пл.

269,6—270,8° (после возгонки, в запаянном капилляре); наряду с I образуется ~ 50% *экзо*-II, т. кип. 185°, $n^{20}D$ 1,4871. *Экзо*-II при нагревании с $AlBr_3$ или $AlCl_3$ дает I с тем же выходом. Строение I подтверждено ИК- и масс-спектроскопич. данными. *Эндо*-II получен с колич. выходом гидрированием дициклопентадиена.

Л. Хейфиц

4522. Получение соединений типа трициклена. О циклических гомологах трициклена. Альдер, Брохааген, Кайзер, Рот (Darstellung von Verbindungen des Tricyclen-Typus. Über ein Ringhomologes des Tricyclens. Alder Kurt, Brochhagen Franzkarl, Kaiser Chiristelmargot, Roth Wolfgang), Liebigs Ann. Chem., 1955, 593, № 1, 1—22 (нем.)

Изучено пространственное строение аддуктов циклопентадиена (I) и циклогексадиена-1,3 (II) с цитраконовым (III), фенилмалеиновым (IV), ацетоксималеиновым (V), итаконовым (VI), бромцитраконовым (VII), броммалеиновым (VIII), хлормалеиновым (IX) ангидридами, мезаконилхлоридом (X), β-бромакриловой к-той (XI), α-бромакролеином (XII) и броммезаконилхлоридом (XIII). Из I с VII образуется 2-бром-*экзо*-3- метил-*экзо*- 1,4-эндометиленциклогексен- 5- дикарбоновый-2,3-*эндо-цис* ангидрид (XIV). Строение XIV доказывают восстановлением двойной связи или элиминированием галоида с последующим гидролизом до 1,4-эндометилен-3-метил-*экзо*-циклогексен-5-дикарбоновой-2,3-*эндо-цис* к-ты (XV), идентичной с получаемой при гидролизе аддукта I с III. Присоединяя HBrO к XV, получают бромлактонкарбоновую к-ту (XVI R = Br), которую переводят в оксилактонкарбоновую к-ту (XVII R = OH) и далее в дилактон (XVIII). При кипячении диметилового эфира XV с CH_3ONa образуется *экзо-транс*-XV (XIX), конфигурация которой устанавливается из общих стерич. соображений. Из I и X получают *эндо-транс*-XV (XX). При гидрировании XX образуется 1,4-эндометилен-3-метил-*эндо*-циклогександикарбоновая-2,3-*транс* к-та (XXI), которая при перегонке дает *цис*-ангидрид. Последний при гидролизе превращается в *эндо-экзо-цис*-XXI (XXII). Диеновые синтезы с II протекают аналогично. Так, из II и III образуется 1,4-эндоэтилен-3-метил-*экзо*-циклогексен-5-дикарбоновый- 2,3- *эндо- цис* ангидрид (XXIII), а из II с X получен *эндо-транс*-XXIII, выделенный в виде дикарбоновой к-ты (XXIV). В случае галоидсодержащей филодиеновой компоненты р-ции проходят легче, чем при отсутствии галоида. Из XIII с I синтезируют дихлорангидрид *эндо-экзо-транс*-XIV (XXV). Строение XXV авторы устанавливают на основании стереоспецифичности р-ции его гидролиза, в результате чего после отщепления HBr и образования лактона образуется производное нортрициклена (XXVI). При гидролизе XIV также получено XXVI. Гидрированием XIV превращен в ангидрид (XXVII), который после отщепления HBr и гидролиза образует к-ту (XXVIII). Р-ции I с V, VI, XII, *цис*- и *транс*-XI не приводят к образованию трицикленов. Присоединяя II к VIII или IX синтезируют 2-бром- 1,4- эндоэтиленциклогексен- 5- дикарбоновый-2,3 ангидрид (XXIX) или 2-хлор-1,4-эндоэтиленциклогексен-5-дикарбоновый-2,3 ангидрид (XXX). При гидролизе XXIX и XXX отщепляют галоидоводород и дают 5-окситрицикло-[2,2,2 = $0^{2,6}$]-октандикарбоновую к-ту (XXXI). Окислением конц. HNO_3 XXXI превращена в 5-кетотрицикло-[2,2,2 = $0^{2,6}$]-октандикарбоновую-2,3 к-ту (XXXII), устойчивую к действию SeO_2 в толуоле, диоксане или $(CH_3CO)_2O$. При действии CH_3COOOH XXXII превращается в лактондикарбоновую к-ту (XXXIIIa или б), при восстановлении снова дает XXXI, а при более жестких условиях образует производное тетрагидрофурана (XXXIV). Восстановление XXXII по Кижнеру приводит к трицикло-[2,2,2 = $0^{2,6}$]-октандикарбоновой-2,3 к-те (XXXV), строение которой подтверждается встречным синтезом: при действии ROOCC=CCOOR на 1,4-дигидробензол получают эфир (XXXVI), который благодаря внутримолекулярному диеновому синтезу переходит в (XXXVII). Каталитич. гидрирование XXXVII с последующим омылением приводит к XXXV. Р-р 4 *г* III в 5 *мл* C_6H_6 смешивают с 2,4 *г* I, через 24 часа C_6H_6 отгоняют в вакууме, остаток растворяют в водн. Na_2CO_3, фильтруют, охлаждают, подкисляют разб. HCl, концентрируют и выделяют XV, выход 90%, т. пл. 139° (из CH_3CN). Действие HBrO на XV дает XVI, т. пл. 93° (из воды), после высушивания над P_2O_5 т. пл. ~ 160°, и его стереоизомер (XVIa), т. пл. 218° (из этилацетата-лигр.). При действии CH_2N_2 на XVIa получают его монометиловый эфир, т. пл. 125° (из 70%-ного метанола). Кипячение неочищ. XVI со спирт. KOH приводит к XVII, т. пл. 208° (разл.; из воды). Из XVII кипячением с избытком $(CH_3CO)_2O$ получают XVIII, т. пл. 215° (из этилацетата или воды). XV метилируют действием CH_2N_2, кипятят 4 часа с р-ром CH_3ONa в CH_3OH, добавляют воды, кипятят еще 2 часа и выделяют XIX, т. пл. 185° (из CH_3CN). Гидрированием XV в этилацетате над PtO_2 получают *экзо-эндо-цис*-XXI (XXXVIII), т. пл. 153° (из CH_3CN); ангидрид, т. пл. 129° (из лигр.). Из XV получен диметиловый эфир, т. пл. 63° (из разб. CH_3OH), который при перегруппировке (аналогично получению XIX) дает *экзо-транс*-XXI, т. пл. 202° (из CH_3CN). Конц. р-р 1 *г* диметилового эфира XV в CH_3OH смешивают с 0,6 *г* фенилазида, через 24 часа кипятят 5 час. и выделяют фениламинолактон монометилового эфира XV, т. пл. 198° (из CH_3OH). Из 4 *г* X и 4 *г* I в 30 *мл* эфира после подкисления выделяют XX, выход 64%, т. пл. 170—171° (из CH_3CN). Гидрированием над PtO_2 из XX почти количественно получают XXI, т. пл. 191—192° (из CH_3CN). При перегонке XXI (290—300°) образуется ангидрид, т. пл. 140° (разл.; из этилацетата-лигр.). Бромированием XX в водн. р-ре получены в-ва с т. пл. 110° (из CH_3CN) и 162—163° (из этилацетата-лигр.). При действии CH_2N_2 на неочищ. продукты присоединения HBrO к XX выделен эфир $C_{11}H_{13}O_4Br$, т. пл. 120° (из CH_3OH). Этерификацией XX с помощью

CH_2N_2, с последующим действием $C_6H_5N_3$ получено фенилгидротриазольное производное, т. пл. 169° (разл.; из CH_3OH-этилацетата). Из 5 *г* **IV** и 10 *г* **I** в 100 *мл* C_6H_6 после гидролиза получают 1,4-эндометилен-3-фенил-*экзо*-циклогексен- 5- дикарбоновую- 2,3- *эндо- цис* к-ту (**XXXIX**), выход 74%, т. пл. 173° (разл.; из этилацетата-лигр.). При бромировании **XXXIX** в водн. CH_3COOH получена бромлактонокислота (**XL**), т. пл. 247°. Ее метиловый эфир, т. пл. 158° (из CH_3OH). Наряду с **XL** из маточного р-ра после метилирования выделен изомерный эфир с т. пл. 117° (из 80% CH_3OH). При обработке **XL** 25%-ным метанольным р-ром KOH выделяют дилактон, т. пл. 238° (из этилацетата или воды). Из диметилового эфира **XXXIX** с $C_6H_5N_3$ получено фенилгидротриазольное производное, т. пл. 212° (разл.; из этилацетата). При гидрировании над PtO_2 **XXXIX** присоединяет H_2 и образует к-ту с т. пл. 180° (разл.; из этилацетата); диметиловый эфир, т. пл. 82° (из 70%-ного CH_3OH). Из **I** и **V** (в C_6H_6, 5—6 час., 50—60°) получен аддукт, т. пл. 105° (из C_6H_6-лигр.). Р-р 8,7 *г* HC=CCOOH в 50 *мл* HBr (к-ты, насыщ. при 0°) оставляют на 20 час. и получают 1 *г* *транс*-**XI**, т. пл. 121° (из лигр.); из маточного р-ра выделяют 3,8 *г* *цис*-**XI**, т. пл. 55° (из лигр.). Из *транс*-**XI** и **I** (кипячение в эфире 7 час.) получен аддукт, т. пл. 134° (из этилацетата-лигр.). Также из *цис*-**XI** и **I** аддукт имеет т. пл. 179° (из этилацетата-лигр.). В 100 *мл* эфира постепенно смешивают 100 *г* **XII** и 50 *г* **I**, эфир отгоняют, остаток перегоняют с водяным паром и получают аддукт, выход 90 *г*; обработкой 15-кратным кол-вом 5%-ной метанольной H_2SO_4 выделяют в виде ацеталя, т. кип. 125°/12 *мм*, который с $C_6H_5N_3$ образует аддукт, т. пл. 135° (из этилацетата). Из **I** и **VI** получена 2-карбоксиметил-1,4-эндометиленциклогексен-5-карбоновая-2 к-та (**XLI**), т. пл. 158° (разл.). Гидротриазольное производное ангидрида **XLI**, т. пл. 189° (разл.; из этилацета-лигр.). При гидрировании над PdO_2 **XLI** дает 2-карбоксиметил-1,4-эндометиленциклогексанкарбоновую-2 к-ту (**XLII**), т. пл. 153° (разл.; из воды); ангидрид, т. пл. 60° (из лигр.). При окислении **XLI** азотной к-той выделена 1-карбоксиметилциклопентантрикарбоновая-1,2,4 к-та, т. пл. 215° (разл.; из этилацетата); диангидрид, т. пл. 214° (из этилацетата). Из **I** и **VII** в эфире получено **XIV**, выход 85%, т. пл. 176° (из C_6H_6). Каталитич. гидрированием **XIV** над PtO_2 синтезирован **XXVII**, т. пл. 204° (из циклогексана). Если восстанавливать **XIV** действием Zn в CH_3COOH, то элиминируется галоид и получается **XV**. При кипячении **XIV** с 5%-ной HBr образуется **XXVI**, т. пл. 195°; монометиловый эфир, т. пл. 70° (из 50% CH_3OH). Кипятят **XXVII** с водой или разб. KOH и получают **XXVIII**, т. пл. 255°. Из бромезаконовой к-ты (Vaughan W. R., Milton K. M., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 5497) кипячением 5 час. с $SOCl_2$ получен **XIII**, т. кип. 61°/3 *мм*, который с **I** в эфире образует **XXV**, выход 75%, т. кип. 130—135°/3,5 *мм*. Нагреванием **XXV** с разб. р-ром соды синтезировано **XXVI**, выход 64%. Из **II** и **III** получен **XXIII**, т. пл. 181° (из лигр.). При бромировании в водн. CH_3COOH **XXIII** дает бромлактонокислоту с т. пл. 227—233° (из водн. CH_3COOH); монометиловый эфир, т. пл. 116° (из CH_3OH), щел. гидролизом которой получают оксилактонокислоту с т. пл. 266° (из воды), а обработкой последней $(CH_3CO)_2O$ получают дилактон, т. пл. 303° (из этилацетата). Перегруппировка **XXIII** через метиловый эфир, как это описано для **XIX**, приводит к *транс*-изомеру **XXIV**, т. пл. 215° (из этилацетата-циклогексана). Гидрированием над PdO_2 **XXIII** переводят в дигидроангидрид, т. пл. 194° (из лигр.), который через метиловый эфир перегруппировывают в дигидро-**XXIV**, т. пл. 213° (из этилацетата-лигр.); диметиловый эфир, т. пл. 69° (из 70% CH_3OH). Из **II** и **X** (кипячение 2 часа) после подкисления получают **XXIV**, т. пл. 199° (из CH_3CN). Каталитич. гидрированием **XXIV** получают дигидро-**XXIII**. Из **II** с **VIII** или **IX** получены смолообразные **XXIX** или **XXX**. Кипячением с водой из **XXIX** или **XXX** образуется **XXXI**, т. пл. 236° (из этилацетата), которая при окислении конц. HNO_3 превращается в **XXXII**, выход почти колич., т. пл. 227° (из воды); семикарбазон диметилового эфира, т. пл. 198—199° (из CH_3OH); ангидрид, т. пл. 147° (из этилацетата-лигр.). Из **XXXII** действием H_2O_2 и CH_3COOH (4 часа, 80—90°) получена **XXXIII**, т. пл. 224° (из CH_3OH-этилацетата-лигр.); диметиловый эфир, т. пл. 94° (из эф.-петр. эф.). Гидрируют (2 часа, 270°, 160 *ат*) **XXXII** в диоксане над Cu/Cr_2O_3 и получают **XXXIV**, т. пл. 144° (из этилацетата-лигр.). Из 20 *г* **XXXII** в 100 *мл* этиленгликоля с 14 *г* KOH и 10 *мл* 90% $N_2H_4 \cdot H_2O$ выделяют 3 *г* **XXXV**, т. пл. 250° (из воды). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 48864. С. Цукерман

4523. Тенденции развития в современной химии соединений ароматического ряда. Сёхара (現代芳香族化學の動向. 莊原和), コールタール, Кору тару, Coal Tar, 1956, 8, № 8, 2—10 (японск.)

Показаны основные направления современного развития различных областей органич. синтеза; изложены современные тенденции в изучении физ. свойств ароматич. соединений. Ю. Ермаков

4524. Каталитическое алкилирование бензола алкенами в паровой фазе. Сообщение I. Алкилирование бензола пропеном. Шуйкин Н. И., Поздняк Н. А., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 6, 697—701

Исследована р-ция алкилирования C_6H_6 пропеном (**I**) в присутствии $ZnCl_2$, нанесенном на Al_2O_3 или SiO_2, при атмосферном и повышенных (2—20 *ат*) давлениях. При проведении р-ции алкилирования при атмосферном давлении лучшие результаты — 52,5% изопропилбензольной фракции (ИФ) с т. кип. 150—160° (содержит 75% изопропилбензола (**II**) — получены при 300° мол. соотношении (МС) $C_6H_6 : 1 = 2 : 1$ и объемной скорости (ОС) 0,15 $час^{-1}$. При ОС $> 0,2$ $час^{-1}$ и МС $> 4 : 1$ выход ухудшается; снижение содержания $ZnCl_2$ в катализаторе до $< 15\%$ (исследовался катализатор с содержанием $ZnCl_2$ 8—40%) резко снижает активность катализатора; катализатор, в котором носителем является SiO_2, менее активен, чем катализатор с носителем Al_2O_3; Al_2O_3, обработанная HCl (газом), не является катализатором. При повышенном давлении наилучшие результаты — выход чистого **II** 50%, считая на введенный в р-цию **I** и 75,5% при расчете на **I**, вступивший в р-цию — получены при проведении алкилирования при 200° и 5 *ат*, при МС = 4 : 1—6 : 1 и ОС 0,45 $час^{-1}$; увеличение содержания **I** в газовой смеси с 16 до 23% не влияет существенным образом на выход ИФ; изменение давления от 5 до 20 *ат* не влияет на выход ИФ в расчете на пропущенный **I**, в то же время, выход ИФ на прореагировавший C_6H_6 увеличивается с уменьшением давления; при повышении избытка C_6H_6 в реакционной массе выход ИФ повышается. Кроме **II** образуется смесь 1,2-, 1,3- и 1,4-диизопропилбензолов. Г. Швехгеймер

4525. Ароматическое замещение. Часть III. Алкилирование ароматических соединений фтористыми алкилами в присутствии трехфтористого бора. Ола, Кун, Ола (Aromatic substitution. Part III. Alkylation of aromatic compounds by the boron trifluoride-catalysed reaction of alkyl fluorides. Oláh G., Kuhn S., Oláh J.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2174—2176 (англ.)

Установлено, что фтористые алкилы (ФА) алкилируют ароматич. углеводороды (АУ) в присутствии

BF_3. 0,5 моля ФА растворяли в 1 моле АУ при т-ре от —20 до —80° и в р-р пропускали ~ 0,5 моля BF_3 (газ). Смесь нагревали до разрушения комплекса, отделяли органич. слой, отмывали от к-ты, сушили и фракционировали, собирая смесь изомерных продуктов моноалкилирования (ПМА). Ниже перечислены исходные АУ и ФА и выход смеси изомерных ПМА: $C_6H_5CH_3$, CH_3F, 62; $C_6H_5CH_3$, C_2H_5F, 81; $C_6H_5CH_3$, *н*-C_3H_7F, 77; $C_6H_5CH_3$, *изо*-C_3H_7F, 84; $C_6H_5CH_3$, *трет*-C_4H_9F, 68; $C_6H_5CH_3$, $C_6H_{11}F$, 79; *м*-$C_6H_4(CH_3)_2$, C_2H_5F, 83; *симм*-$C_6H_3(CH_3)_3$, C_2H_5F, 79; C_6H_6, $C_6H_{11}F$, 85. При пропускании BF_3 (газ) в ФА при т-ре от —50 до —110° удается выделить комплексные соединения BF_3 и ФА типа $R^+BF_4^-$. Выделены следующие $R^+BF^-{}_4$ (приведены R, т. пл. или т. разл. в °C и проводимость в 10^{-2} *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$): CH_3, —110, 0,0002; C_2H_5, —105, 0,0005; *н*-C_3H_7, —95, 0,4; *изо*-C_3H_7, —95, 0,4; *трет*-C_4H_9, —80, 0,4; C_6H_{11}, от —54 до —52, 0,5. Низкая проводимость CH_3BF_4 и $C_2H_5BF_4$ связывается авторами с наличием слабо диссоциированной полярной ковалентной связи. При действии $R^+BF^-{}_4$ на $C_6H_5CH_3$ при —80° моноалкилированные продукты образуются с выходами 80—85%. Часть II см. РЖХим, 1957, 77055.

В. Антонов

4526. **О парофазном окислении стирола и α-метилстирола на ванадате олова. Суворов Б. В., Рафиков С. Р., Соломин А. В., Хмура М. И.,** Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 3, 624—626

При парофазном окислении стирола **(I)** и α-метилстирола **(II)** влажным воздухом над гранулированным ванадатом олова выделены C_6H_5COOH **(III)**, малеиновый ангидрид **(IV)**, хинон **(V)**, CH_2O, CO, CO_2, C_6H_5CHO **(VI**; при окислении **I)** и $C_6H_5COCH_3$ **(VII**; при окислении **II)**. Первичным продуктом р-ции является, вероятно, $C_6H_5CRCH_2OO$ (R=H, CH_3), который подвергается затем термич. распаду. Опыты проведены на установке проточного типа при времени контакта 0,08—0,1 сек. и объемной скорости 0,10—0,12, содержание воды в воздухе до 300 *г/м*^{3}. Перечисляются т-ра окисления **I** в °C, выходы **VI, III, V** и **IV** в %: 285, 7,8, 30,3, не определено, 5,3; 340, следы, 57,1, 0,8, 10,5; 374, следы, 35, 0,7, 12,7 (выделены также CH_2O, CO и CO_2 соответственно 0,09, 1,06 и 0,42 моля на 1 моль I); 400, следы, 23,1, 0,1, 15,6. Перечисляются т-ра окисления **II**, выходы **VII, III, V** и **IV** в %, выходы CH_2O, CO и CO_2 в молях на моль **II**. 310, 9,4, 25,2, 0,2, 10,1, не определено; 342, следы, 61,2, 1,1, 16,6, 0,24, 1,31, 0,11; 390, следы, 40, 1,8, 23,8, 0,23, 1,95, 0,2.

П. Аронович

4527. **Каталитические реакции в присутствии металлического алюминия. III. Алкилирование хлорбензола бромистым этилом, *н*-бромистым пропилом и *н* бромистым бутилом. Турова-Поляк М. Б., Маслова М. А.,** Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 4, 897—899

Изучена р-ция алкилирования хлорбензола **(I)** C_2H_5Br, *н*-C_3H_7Br и *н*-C_4H_9Br в присутствии металлич. Al. Смесь I, бромалкила и Al-стружек нагревали до начала выделения HBr. По окончании бурной р-ции смесь нагревали при 100° 30—40 мин., фракционировали и собирали смесь изомерных алкилхлорбензолов (АХБ). Многократной разгонкой выделяли АХБ, близкие по константам к индивидуальным в-вам. Сравнением констант АХБ и продуктов их окисления HNO_3 показано, что смесь АХБ содержит в основном пара-изомеры. Установлено, что выходы АХБ увеличиваются с увеличением мол. веса исходных бромалкилов (ср. РЖХим, 1957, 15293), а также зависят от соотношения реагентов. Ниже приведены оптимальные соотношения I и алкилбромидов и соответствующие им выходы этил-, изопропил- и бутилхлорбензола: 3 : 1, 46,6; 5 : 1, 59,2; 5 : 1, 69,1. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 34315.

В. Антонов

4528. **Синтез и спектры α,α-дихлор- и α,α,β-трихлор-ω-фенилполиенов. Рёдиг, Клапперт** (Synthese und Lichtabsorption von α,α-Dichlor und α,α,β-Trichlorphenyl-polyenen. Roedig Alfred, Klappert Ernst), Liebigs Ann. Chem., 1957, 605, № 1—3, 126—141 (нем.)

С целью изучения УФ-спектров синтезированы $Cl_2C{=}CH(CH{=}CH)_{n+1}{-}C_6H_5$ (I) а $n=0$, б $n=1$, в $n=2$) и $Cl_2C{=}CCl(CH{=}CH)_{n+1}C_6H_5$ **(II а — в)**. Синтез **I** и **II** осуществлен следующим образом: конденсация хлораля с $CH_3CO(CH{=}CH)_nC_6H_5$ **(III а — в)** привела к $Cl_3CCHOH{-}CH_2CO(CH{=}CH)_nC_6H_5$ **(IV а — в)**. Дегидратирование **IVб** дает $Cl_3CCH{=}CHCO(CH{=}CH)_nC_6H_5$ **(Vб)**, восстановление которого приводит к вязким, неперегоняющимся маслам. При действии $SOCl_2$ на **IV а — в** получается $Cl_3CCHClCH_2CO(CH{=}CH)_nC_6H_5$ **(IV а — в)**, восстановление которого $LiAlH_4$ дает $Cl_3CCHClCH_2CHOH(CH{=}CH)_nC_6H_5$ **(VIIа — в)**. Дегидрохлорирование **VII** приводит к $Cl_2C{=}CHCH_2CHOH\cdot(CH{=}CH)_nC_6H_5$ **(VIIIа — в)** и далее замена OH-группы на Cl с одновременным дегидрохлорированием дает **Iа — в**. При дехлорировании **VII** получается $Cl_2C{=}CClCH_2CHOH(CH{=}CH)_nC_6H_5$ **(IXа — в)**, в котором OH-группа также заменяется на Cl с образованием $Cl_2C{=}CClCH_2CHCl(CH{=}CH)_nC_6H_5$ **(Xа — в)**. Последний, отщепляя HCl, дает **IIа — в**. Восстановление **IVа, б** приводит к смеси диастереоизомеров $Cl_3CCHOHCH_2\cdot CHOH(CH{=}CH)_n{-}C_6H_5$ **(XIа, б)**. Дегидратирование **XIб** дает $Cl_3CCHOH(CH{=}CH)_{n+1}C_6H_5$ **(XIIб)**, который при действии PCl_5 превращается в **Iб**. При действии $SOCl_2$ на **XIа, б** образуется только $Cl_3CCHOHCH_2CHCl\cdot(CH{=}CH)_n{-}C_6H_5$ **(XIIIа, б)**. Атом хлора в **VIб** легко заменяется на метоксигруппу, давая $Cl_3CCH(OCH)_3\cdot CH_2COCH{=}CHC_6H_5$ **(XIV)**. Восстановление **XIV** $LiAlH_4$ дает $Cl_3CCH(OCH_3)CH_2CHOHCH{=}CHC_6H_5$ **(XV)**, заменой OH-группы на Cl получают $Cl_3CCH(OCH_3)\cdot CH_2CHClCH{=}CHC_6H_5$ **(XVI)**. Этот Cl также заменяется на метоксил с образованием $Cl_3CCH(OCH_3)CH_2CH{-}{-}(OCH_3)CH{=}CHC_6H_5$ **(XVII)**. Дегидрохлорирование **XVI** приводит к $Cl_2C{=}C(OCH_3)CH{=}CHCH{=}CHC_6H_5$ **(XVIII)**. УФ-спектры полученных конъюгированных соединений находятся в согласии с ур-нием (РЖХим, 1955, 33821; 1956, 15294), если конъюгация не нарушается стерич. факторами. Приведены УФ-спектры **I**, **II**, β, β-дихлорстирола и α, β, β-трихлорстирола. Смесь 0,5 моля **IIIв**, 0,75 моля безводн. хлораля, 26 *г* CH_3COOH, 9 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 25 *г* CH_3COOK нагревают 17 час. при 80°, отгоняют легколетучие в-ва в вакууме и после выливания в воду получают **IVв**, выход 36%, т. пл. 126° (из бзл.). К р-ру 0,5 моля **IVа** и 5 *мл* NC_5H_5 в 180 *мл* $CHCl_3$ понемногу прибавляют р-р 0,55 моля $SOCl_2$ в 40 *мл* $CHCl_3$ при т-ре $< 5°$. Через 20 час. при 20° упаривают в вакууме и получают **VIа**, выход 68%, т. пл. 63° (из бзн.). Аналогично из 0,2 моля **IVб** получают **VIб**, выход 70%, т. пл. 83° (из бзн.), и из 0,15 моля **IVв** (реакционную массу промывают р-ром $NaHCO_3$) получают **VIв**, выход 64%, т. пл. 112° (разл., из бзл.). Р-р 0,2 моля **IVб**, 5 капель NC_5H_5 и 0,22 моля $SOCl_2$ в 120 *мл* $CHCl_3$ кипятят 90 мин., отгоняют р-ритель и получают **Vб**, выход 80%, т. пл. 95° (из бзн.). Р-р 73 *г* **VIа** в 100 *мл* абс. C_6H_6 и 70 *мл* абс. эфира обрабатывают при т-ре от 0 до —5° небольшим избытком эфирного р-ра $LiAlH_4$ и разлагают 300 *мл* 2 н. H_2SO_4. Получают **VIIа**, выход 90%, т. кип. 126—130°/0,03 *мм*, $n^{20}D$ 1,5592. Аналогично из 100 *г* **VIб** получают 100 *г* **VIIб** в виде вязкого масла и из 32,5 *г* **VIв** 33 *г* **VIIв** также в виде вязкого масла. Р-р 0,2 моля

VIIa в 85 *мл* ацетона прибавляют к смеси 50 *г* Zn-пыли, 85 *мл* ацетона и 12 *мл* воды при т-ре не выше 45—50°, фильтруют, разбавляют водой и получают VIIIa, выход 92%, т. кип. 156—158°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5580. Аналогично получают **VIIIб**, выход 90%, и VIIIв, выход 74%. К р-ру 0,1 моля **VIIIa** и 5 капель NC_5H_5 в 30 *мл* $CHCl_3$ прибавляют р-р 0,11 моля $SOCl_2$, в 10 *мл* $CHCl_3$ кипятят 1 час, промывают р-ром соды, отгоняют $CHCl_3$, остаток растворяют в 40 *мл* ацетона и прибавляют при охлаждении 0,11 моля 20%-ного метанольного KOH. Через 5 час. выливают в воду и получают Ia, выход 85%, т. пл. 41° (из бзн.), т. кип. 141°/12 *мм*. Аналогично (вместо кипячения оставляют на 15 час) получают Iб, выход 45%, т. пл. 81° (из бзн.), и Iв (оставляют на 20 час.), выход 40%, т. пл. 120° (из бзн.). 0,2 моля VIIa в 150 *мл* ацетона обрабатывают при охлаждении 0,21 моля 20%-ного метанольного KOH. Через 5 час. при 20° выливают в воду и получают **IXa**, выход 97%, т. кип. 118—121°, $n^{20}D$ 1,5679. Аналогично получают **IXб**, выход 68%, т. пл. 56° (из бзн.), и **IXв** (стояние 12 час.), выход 72%, т. пл. 76° (из бзн.). 0,1 моля **IXa** и 5 капель NC_5H_5 в 40 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают при 0° 0,11 моля $SOCl_2$ в 10 *мл* $CHCl_3$. Через 20 час. при 20° промывают р-ром $NaHCO_3$ и получают **Xa**, выход 88%, т. кип. 93—100°/0,04 *мм*, $n^{20}D$ 1,4755. Аналогично получают **Xб**. Однако **IXв** при такой обработке непосредственно дает **IIв**, выход 68%, т. пл. 92° (из бзн.). 0,1 моля **Xa** в 100 *мл* ацетона обрабатывают при 0° 0,11 моля 20%-ного метанольного KOH. Через 10 час. при 20° выливают в воду и получают **IIa**, выход 94%, т. пл. 46° (из сп., петр. эф.), т. кип. 87°/0,04 *мм*. Аналогично получают **IIб**, выход 97%, т. пл. 79° (из бзн.). Восстановлением **IVa** $LiAlH_4$ (аналогично восстановлению **VIa**) получают **XIa**, выход 92%; диацетат, т. пл. 99°. При кристаллизации **XIa** из C_6H_6 получают два диастереоизомера с т. пл. 103° и 84°. Аналогично получают **XIб**, выход 92%, т-ра плавления изомеров 133° и 91°. 0,2 моля **XIa** в 80 *мл* абс. эфира обрабатывают при 5—10° 0,2 моля $SOCl_2$ в равном объеме эфира. Через 20 час. при 20° упаривают в вакууме и получают **XIIIa**, выход 35%, т. пл. 86° (из бзн.). Р-р 17 *г* **XIб** в 130 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают при 0° 4,5 *мл* $SOCl_2$ в 5 *мл* $CHCl_3$ и через 20 час. выливают на лед. Получают **XIIIб**, выход 17%, т. пл. 70° (из бзн.). 50 *г* **XIб** и 50—100 *мг* J_2 в 120 *мл* $CHCl_3$ кипятят 20 час. и получают **XIIб**, выход 82%, т. пл. 81° (высаживанием петр. эф. из бзл.). 0,18 моля **XIIб** в 300 *мл* C_6H_6 и 0,24 моля PCl_5 кипятят 45 мин., выливают на лед, отгоняют р-ритель и перегоняют с паром при 140—160°. Получают 3,5 *г* **Iб**. 100 *г* неочищ. **VIб** кипятят с 450 *мл* CH_3OH и получают 94 *г* **XIV**, т. пл. 83°. 50 *г* **XIV** восстанавливают $LiAlH_4$ аналогично **VIa** и получают 50 *г* неочищ. **XV**. 30,8 *г* этого продукта и 5 капель NC_5H_5 в 90 *мл* абс. эфира обрабатывают при 0° 0,11 моля $SOCl_2$ в 10 *мл* абс. эфира. Через 24 часа получают **XVI**, выход 82%, т. пл. 85—93° (из бзн.). 3 *г* **XVI** в 10 *мл* CH_3OH и 6 *мл* 20%-ного метанольного KOH нагревают 4 часа при 40—50°, выливают в воду и получают **XVII**, выход 70%, т. пл. 75° (из CH_3OH). 15 *г* **XVI** и 15 *г* CH_3COONa в 70 *мл* CH_3COOH нагревают 2,5 часа при 85°, выливают в воду и извлекают эфиром. Получают 11 *г* вязкого масла. Р-р 10 *г* этого масла в 10 *мл* CH_3OH обрабатывают при нагревании 9,6 *мл* 20%-ного метанольного KOH, выливают в воду и извлекают эфиром. Получают **XVIII**, выход 58%, т. пл. 73° (из бзн.).

В. Беликов

4529. Реакция эфиров фенолов с реагентами типа MX_n. I. Избирательное расщепление эфиров при помощи хлористого алюминия. С а н т а и (Fenoléterek reakciója MX_n típusú reaktánsokkal. I. Szelektív éterhasítás alumíniumkloriddal. S z á n t a y C s a b a), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 10, 335—338 (венг.; рез. нем.)

Осуществлено расщепление эфирной связи в соединениях типа 1-X-3-OR-4-OR′-C_6H_3, где X=CHO или H, действием $AlCl_3$ в абс. C_6H_6 при 50°. Найдено, что $AlCl_3$ является весьма чувствительным реагентом для установления небольших различий в нуклеофильной реакционной способности. Далее приводятся R, R′, кол-во $AlCl_3$ в молях на 1 моль исходного соединения, общий выход в %, степень расщепления по связи R—O в %, степень расщепления по связи R′—O в %; для X = CHO: CH_3 CH_3, 1, —, —, —; CH_3, CH_3, 2, 90,5, 20, 80 [в присутствии 1 моля C_6H_5CHO (I) р-ция не идет]; C_2H_5, CH_3, 1, —, —, —; C_2H_5, CH_3, 2, 95, 100, — (в присутствии 1 моля I выход снижается до 1,8%); CH_3, C_2H_5, 2, 89, —, 100; *изо*-C_3H_7, CH_3, 1, 78, 100, — (в присутствии 1 моля I выход 40%); CH_3, *изо*-C_3H_7, 1, 55, —, 100; C_2H_5, C_2H_5, 2, 95, 78, 21; *н*-C_3H_7, *н*-C_3H_7, 2, 95, 65, 32,5; *изо*-C_3H_7, *изо*-C_3H_7, 2, 80, 100, 100; для X = H: CH_3, CH_3, 1, 9,3, 100, —; CH_3, CH_3, 2, 80, 100, —; CH_3, C_2H_5, 2, 80, —, 100; CH_3, *изо*-C_3H_7, 1, 90, —, 100. Сделаны выводы, что $AlCl_3$ образует аддукты по местам наибольшей электронной плотности молекулы, что нуклеофильная реакционная способность групп, входящих в молекулу, возрастает в ряду $CH_3O < C_2H_5O <$ CHO < *изо*-C_3H_7O, и что, в отличие от группы —CHO, группа —CHO·$AlCl_3$ сообщает парa-положению большую электронную плотность, чем мета-положению. Предполагается, что расщепление CH_3—O-связи идет по механизму S_N 2, а *н*-C_3H_7—O и *изо*-C_3H_7—O-связей — по механизму S_N 1. Продукты р-ции разделялись на основе их различной кислотности при помощи 10%-ного р-ра Na_2CO_3, причем точность разделения оценивалась в 2—3%.

И. Амбруш

4530. Синтез и свойства производных метилфенилкарбинола. Н е ж у т а Е. И., С а в иц к и й А. В., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 4, 1079—1080

Нитрованием $C_6H_5CH(CH_3)OR$ **(I)**, где R = H **(Ia)**, CH_3 **(Iб)** и C_2H_5 **(Iв)**, получены *о*-**(II)** и *п*-$NO_2C_6H_4CH(CH_3)ONO_2$ **(III)**, легко омыляемые водой в нейтральной среде. К 70 *мл* HNO_3 (*d* 1,5), освобожденной от HNO_2 и окислов азота пропусканием CO_2 в присутствии 4 *г* мочевины, и 0,2 *г* *п*-$NH_2C_6H_4SO_3H$ добавляют по каплям 20 *г* **Ia** при −5°, выливают на лед, отфильтровывают **III**, перекристаллизовывают из CH_3OH, выход 40%, т. пл. 50—51°, т. кип. 130—133°/0,3 *мм*, в фильтрате содержится 16,8 *г* смеси **II** и **III**. Аналогично из **Iб** получен **III**, выход 35%, из **Iв** — 30%. Из **I** и соответствующего спирта (H_2SO_4, 2 часа, 55°) получены **Iб, в и I**, R = $CH(CH_3)_2$ **(Iг)** (приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$): **Iб**, 80,5, 70—72/21, 1,493; **Iв**, 78, 70—72/10, 1,487; **Iг**, 35, 82—84/19, 1,486; во всех случаях образуется также ди-α-фенетиловый эфир, выход до 5%, т. кип. 103—105°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,539, d_4^{20} 1,000. Омылением **III** 3%-ным водн. р-ром мочевины (8 час., 100°) получен *п*-$NO_2C_6H_4CH(CH_3)OH$ **(IV)**. Окисление **IV** CrO_3 приводит к *п*-нитроацетофенону **(V)**, выход 88%. Образующаяся при нитровании **Ia** смесь изомеров после омыления окислена в смесь изомерных нитроацетофенонов, из которой выкристаллизовывается **V**, выход 40%.

Г. Крюкова

4531. Инициированное бромирование N-бромсукцинимидом некоторых эфиров фенола и тиофена. К о р н е в К. А., К о р о б е й н и к о в а Л. А., Укр. хим. ж., 1957, 23, № 3, 341—343

Бромирование анизола **(I)**, фенетола **(II)**, вератрола **(III)**, 1,4-диметоксибензола **(IV)** и тиофена **(V)** с помощью N-бромсукцинимида **(VI)** значительно ускоряется при добавке $C_6H_5NHN{=}NC_6H_5$ **(VII)** в качестве индуктора (ср. РЖХим, 1956, 64793). С целью сопо-

ставления опыты проводились в условиях бромирования в отсутствие **VII** (Buú-Hoï, Liebigs Ann. Chem, 1944, 556, 1). Из 15 *г* **I**, 9 *г* **VI** и 0,1 *г* **VII** за 20 мин. получено 4,5 *г* *n*-бром-**I**, т. кип. 213—214°. Из 440 *г* **II**, 250 *г* **VI** и 0,2 **VII** получено 142 *г* *n*-бром-**II**; 13,7 *г* **III**, 8,5 *г* **VI** и 0,1 *г* **VII** за 15 мин. дали 4,5 *г* бромвератрола, т. кип. 130°/10 *мм*, а из 15 *г* **IV** в 20 *мл* CCl_4, 18 *г* **VI** и 0,2 *г* **VII** за 20 мин. получено 16,7 *г* 2-бром-**IV**, т. кип. 130—131°/10 *мм*. К 25 *г* **V** и 8,5 *г* **VI** добавили 0,1 *г* **VII** (на холоду энергичная р-ция), через 10 мин. получили 2-бром-**V**, т. кип. 149—151°.

Г. Крюкова

4532. Реакции Фриделя — Крафтса с ненасыщенными кетонами и эфирами. Часть V. Алкилирование кумола и *n*-цимола этиловым эфиром аллилуксусной кислоты и аллилацетоном. Мукхерджи, Виг, Махешвари, Сандху. Часть VI. Алкилирование анизола этиловым эфиром аллилуксусной кислоты и аллилацетоном. Мукхерджи, Виг, Махешвари (Friedel — Crafts' reaction involving unsaturated ketones and esters. Part V. Alkylation of cumene and p-cymene with ethyl allylacetate and allylacetone. Mukherji S. M., Vig O. P., Maheshwary N. K., Sandhu Sarjit Singh. Part VI. Alkylation of anisol with ethyl allylacetate and allylacetone. Mukherji S. M., Vig O. P., Maheshwary N. K.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 1, 1—13 (англ.)

V. В отличие от р-ции по Фриделю — Крафтсу (РФК) между $C_6H_5CH_3$ и $CH_2{=}CHCH_2CH_2COOC_2H_5$ (**I**) и аллилацетоном (**II**), приводящей к замещению в мета-положении (см. часть IV, РЖХим, 1957, 19118), конденсация **I** и **II** с кумолом (**III**) происходит в пара-положении, а с *n*-цимолом (**IV**) в орто-положении к CH_3-группе; положение заместителей установлено окислением продукта РФК; полученные в-ва использованы для синтеза производных нафталина. Проводят РФК в условиях, описанных ранее (см. ссылку выше); даны исходные в-ва (их кол-ва), получаемое в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*: **III** (75 *мл*), **I** (25 *г*), $AlCl_3$ (**V**) (52 *г*), 4-$(CH_3)_2CHC_6H_4R$ (**VI**) [везде R = $CH(CH_3)CH_2CH_2COOC_2H_5$], 66, 160—162/10; **III** (80 *мл*), **II** (20 *г*), **V** (42 *г*), 4-$(CH_3)_2CHC_6H_4R'$ (**VII**) [везде R′ = $CH(CH_3)CH_2CH_2COCH_3$], 40, 145—148/8 [семикарбазон (СК) т. пл. 81—82° (из водн. сп.)]; **IV** (100 *мл*), **I** (15 *г*), **V** (30 *г*), 2-CH_3-5$(CH_3)_2CHC_6H_3R$ (**VIII**), 58, 145—148/8; **IV** (60 *мл*), **II** (16 *г*), **V** (32 *г*), 2-CH_3-5-$(CH_3)_2CHC_6H_3R'$ (**IX**), 43, 155—158/9 [СК, 156, (из водн. сп.)]. 16 *г* **VI** гидролизуют кипячением 13 час. с 10 *г* KOH в 10 *мл* воды и 220 *мл* спирта, получают 4-$(CH_3)_2CHC_6H_4R''$ (**X**) [везде R″ = $CH(CH_3)CH_2CH_2COOH$], выход 84%, т. кип. 161—165°/5 *мм*; S-бензилизотиоурониевое производное (БИТ), т. пл. 125° (из водн. сп.). 11,5 **X** циклизуют по ранее описанному методу (см. ссылку выше) действием 13,8 *г* PCl_5, получают 4-метил-7-изопропилтетралон-1 (**XI**), выход 76%, т. кип. 146—148°/20 *мм*; СК, т. пл. 175—176° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 146—147° (из этилацетата). 8 *г* **XI**, 18 *г* амальгамированного Zn, 30 *мл* конц. HCl, 14 *мл* воды, 25 *мл* $C_6H_5CH_3$ и 1 *мл* CH_3COOH кипятят 36 час., через каждые 6 час. прибавляя 5 *мл* HCl, получают 1-метил-6-изопропилтетралин (**XII**), выход 74%, т. кип. 154—156°/9 *мм*. 5 *г* **XII** и 2,1 *г* S нагревают 6 час. при 180°, отгоняют с паром, из дистиллата эфиром экстрагируют 1-метил-6-изопропилнафталин (**XIII**), выход 66%, т. кип. 117—120°/7 *мм*; пикрат (ПК), т. пл. 148° (из сп.). 1 *г* **X** окисляют щел. р-ром $KMnO_4$, получают 0,4 *г* *n*-$C_6H_4(COOH)_2$; БИТ, т. пл. 202—203°. К 14 *г* **VII** в 120 *мл* влажного эфира постепенно прибавляют 20 *г* Na; при замедлении р-ции добавляют 1,2 *мл* воды; по растворении Na получают 4-$(CH_3)_2CHC_6H_4R'''$ [где R‴ = $CH(CH_3)CH_2CH_2CHOHCH_3$] (**XIV**), выход 63%; т. кип. 160—163°/8 *мм*. **XIV** при ~ 0° встряхивают при охлаждении 20 мин. с 10 *мл* конц. H_2SO_4, выливают в воду, получают 1,4-диметил-6-изопропилтетралин (**XV**), выход 71%, т. кип. 131—134°/10 *мм*. Обработкой 4 *г* **XV** S аналогично **XII** получают 1,4-диметил-6-изопропилнафталин, выход 3 *г*, т. кип. 136—137°/9 *мм*; ПК, т. пл. 102—103°. 3 *г* **VII** в 60 *мл* диоксана и 80 *мл* 10%-ного NaOH окисляют р-ром J_2(KJ : I_2 : H_2O = 2 : 1 : 4), получают **X**, выход 1,65 *г*. 18 *г* **VIII**, 2 *г* KOH в 5 *мл* воды и 200 *мл* спирта кипятят 12 час., получают 2-CH_3-5-$(CH_3)_2CHC_6H_3R''$ (**XVI**), выход 81%, т. кип. 172—174°/5 *мм*; БИТ, т. пл. 119° (из сп.). 10 *г* **XVI** превращают в хлорангидрид действием 10 *г* PCl_5 и аналогично **X** циклизуют с 6,3 *г* **V**, получают 4,5-диметил-8-изопропилтетралон-1 (**XVII**), выход 76%, т. кип. 128—130°/6 *мм*; ДНФГ, т. пл. 220—221° (из этилацетат). 7 *г* **XVII**, 45 *г* амальгамированного Zn, 70 *мл* конц. HCl, 40 *мл* $C_6H_5CH_3$, 2 *мл* CH_3COOH и 30 *мл* воды кипятят 34 часа, выход 1,8-диметил-5-изопропилтетралина (**XVIII**) 81%, т. кип. 118—121°/10 *мм*. **XVIII** аналогично **XIII** превращают в 1,8-диметил-4-изопропилнафталин, выход 57%, т. кип. 125—128°/6 *мм*; ПК, т. пл. 146° (из сп.). Строение **XVI** доказано следующим путем: 50 *г* 2-CH_3-5-$(CH_3)_2CHC_6H_3COCH_2CH_2COOH$ этерифицируют кипячением 12 час. с 34 *мл* конц. H_2SO_4 и 550 *мл* абс. спирта, получают 44 *г* 2-CH_3-5-$(CH_3)_2CHC_6H_3COCH_2CH_2COOC_2H_5$ (**XIX**), т. кип. 190—192°/12 *мм*; к 15 *г* **XIX** в 200 *мл* эфира при 0° прибавляют CH_3MgJ (из 9 *г* CH_3J, 1,5 *г* Mg и 100 *мл* эфира), через ~ 12 час. кипятят 3 часа, разлагают разб. HCl, получают 2-CH_3-5-$(CH_3)_2CHC_6H_3C(CH_3){=}CHCH_2COOH$ (**XX**), выход 81%. 10 *г* **XX** нагревают с 7 *г* красного P и 80 *г* HJ (d = 1,7) при 130—140° 15 час., разбавляют водой, из эфирного р-ра выделяют **XVI**, выход 6 *г*. 14 *г* **IX** восстанавливают 11 *г* Na во влажном эфире аналогично **VII**, получают 11 *г* 2-CH_3-5-$(CH_3)_2CHC_6H_3R''$ (**XXI**), т. кип. 138—142°/5 *мм*. 9 *г* **XXI** циклизуют 9 *мл* конц. H_2SO_4 аналогично **XIV**, получают 6 *г* 1,4, 8-триметил-5-изопропилтетралина (**XXII**), т. кип. 110—114°/4 *мм*. Дегидрогенизацией 5 *г* **XXII** посредством 1,7 *г* S аналогично **XII** получают 3,2 *г* 1,4,8-триметил-5-изопропилнафталин, т. кип. 130—133°/8 *мм*; ПК, т. пл. 114° (из сп.). Окислением 3,5 *г* **IX** аналогично **VII** получают **XVI**.

VI. При РФК **I** и **II** с $CH_3OC_6H_5$ (**XXIII**) замещение происходит исключительно в пара-положении. Из полученных в-в синтезированы производные нафталина. Из 75 *мл* **XXIII**, 14 *г* **I** и 30 *г* **V** получают 4-$CH_3OC_6H_4R$ (**XXIV**) выход 31%, т. кип. 152—154°/10 *мм*. Щел. гидролизом 13 *г* **XXIV** получают 4-$CH_3OC_6H_4R''$ (**XXV**), выход 87%, т. кип. 171—173°/6 *мм*; БИТ, т. пл. 125—126° (из водн. сп.). Из 10 *г* **XXV** в 20 *мл* C_6H_6 и 11 *г* PCl_5 после циклизации с 7,5 *г* **V** получают 4-метил-7-метокситетралон-1 (**XXVI**), выход 44%, т. кип. 102—105°/4 *мм*; ДНФГ, т. пл. 215—216° (из этилацетата). 3,5 *г* **XXVI** восстанавливают аналогично **XVII**, получают 2,7 *г* 1-метил-6-метокситетралина (**XXVII**), т. кип. 120—122°/5 *мм*. Нагреванием 2,5 *г* **XXVII** с 1,1 *г* S при 180° 6 час. и перегонкой с паром получают 1,6 *г* 1-метил-6-метоксинафталина, т. кип. 135°/10 *мм*. 2,5 *г* **XXV** окисляют $KMnO_4$ + NaOH, получают 1,2 *г* 4-$CH_3OC_6H_4COOH$. Аналогично **XXIV**, из 100 *мл* **XXIII** и 20 *г* **II** в присутствии 42 *г* **V** получают 4-$CH_3OC_6H_4R'$ (**XXVIII**), выход 31%, т. кип. 136—140°/7 *мм*; СК, т. пл. 151—152° (из водн. сп.). 6 *г* **XXVIII** в 75 *мл* влажного эфира при постепенном прибавлении 1 *мл* воды восстанавливают 5,5 *г* Na, выход 4-$CH_3OC_6H_4R'''$ (**XXIX**) 68%, т. кип. 135—136°/4 *мм*. 4 *г* **XXIX** под действием 10 *мл* конц. H_2SO_4 при 0° циклизуют в 1,4-диметил-6-метокситетралин (**XXX**), выход 2,5 *г*, т. кип. 195—197°/12 *мм*. 2 *г* **XXX** под действием 0,9 *г* S превращается в 1,4-диме-

тил-6-метоксинафталин (XXXI), выход 1 *г*, т. кип. 156—158°/12 *мм*; ПК, т. пл. 107—108°. 3 *г* XXVIII окисляют HJO, получают 1,65 *г* XXV, т. кип. 178°/7 *мм*. 50 *мл* XXIII и 10 *г* II конденсируют аналогично XXIII с 20,8 *г* V, но после прибавления V охлаждают до ~ 25°, затем нагревают при 50° 30 мин. и оставляют на ~ 12 час., получают 1,4-диметил-6-метокси-1,2-дигидронафталин, выход 52%, т. кип. 194—198°, 5 *г* последнего с 1,04 *г* S превращают в 2,5 *г* XXXI.

В. Скородумов

4533. Распад производного бензилстирилкетона до *транс*-коричной кислоты. Саппер, Саутуик (The degradation of a derivative of benzyl styryl ketone to *trans*-cinnamic acid. Sapper David I., Southwick Philip L.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 1, 105—106 (англ.)

$C_6H_5CH{=}CHCOCHJC_6H_5$ (I) дает с пиридином (II) или хинолином (III) четвертичные соли (IV и V соответственно), которые при нагревании с водноспиртовым NaOH распадаются на *транс*-коричную к-ту (VI) и $C_6H_5CH_2J$ (не выделялся из реакционной массы). IV и V могут быть также получены при действии на $C_6H_5CH{=}CHCOCH_2C_6H_5$ (VII) иодом в присутствии II или III соответственно. Образование VI подтверждает то, что I имеет *транс*-конфигурацию. К 10,5 *г* I в 20 *мл* спирта прибавляют 2,4 *г* II. Через несколько часов эфиром осаждают IV, выход 35%, т. пл. 178° (разл.). 5 *г* VII и 5,7 *г* J_2 нагревают в 30 *мл* II 2 часа при ~ 100°, прибавляют спирт, охлаждают твердым CO_2. Осадок промывают холодной водой, выход IV 62,4%. Аналогично из 2 *г* VII, 2,3 *г* J_2 и 15 *мл* III получена V, выход 45%, т. пл. 182° (разл.). 1,5 *г* IV в 20 *мл* 50%-ного спирта нагревают 1 час с 1,5 *г* NaOH при ~ 120°, оставляют на ~ 12 час., разбавляют водой, подкисляют HCl, получают VI, выход 58%, т. пл. 131—132° (из воды).

В. Смит

4534. Четвертичные гидразоны и их перегруппировка. Смит, Мост (Quaternary hydrazones and their rearrangement. Smith Pater A., Most E. E., Jr), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 4, 358—362 (англ.)

Синтезированы диметилгидразоны $RR'C{=}NN(CH_3)_2$ (Iа—ж; где **а** $R = R' = C_6H_5CH_2$; **б** $R = R' = C_6H_5$; **в** $R = (CH_3)_3C$, $R' = CH_3$; **г** $R = R' = (CH_3)_2CHCH_2$; **д** $R = R' = n$-$CH_3OC_6H_4$; **е** $R = CH_3$, $R' = C_6H_5$; **ж** $R = CH_3$, $R' = C_6H_5CH_2$) и циклогексанона (II), а также йодметилаты (ИМ) Iа—е (IIIа—е) и диметилгидразона 2,4-динитрофенилацетона (IIIж). IIIа—ж гидролизуются к-тами или щелочами в соответствующие кетоны и йодид N,N,N-триметилгидразиния (IV), что показано на примерах IIIб, е; при нагревании без р-рителя разлагаются в смолообразные в-ва, при действии спирт. р-ра C_2H_5ONa IIIа,е подвергаются превращению аналогичному перегруппировке Небера, причем из IIIа образуется α-аминодибензилкетон (V), превращенный в 2,5-дибензил-3,6-диметилпиразин (VI); из IIIе — фенациламин (VII) и IV: ИМ Iж в аналогичных условиях превращается в 1-амино-1-фенилацетон, выделенный в виде хлоргидрата (ХГ), т. пл. 184—188° (разл.), и бензоата, т. пл. 105—107° (из петр. эф.), и $(CH_3)_3N$, а IIIб—д не изменяются. 0,25 моля ацетофенона (VIII) и 0,33 моля диметилгидразина нагревают 19 час. при 100° и извлекают эфиром Iе, выход 13,6%, т. кип. 41,3°/0,07 *мм*, $n^{25}D$ 1,5455, d_4^{25} 0,9689. Аналогично получают (указано в-во, выход в %, т. пл. в °С/*мм*, $n^{25}D$ и d_4^{25}): Iа, 77, 114/0,3, 183, 5—185,5/13, $n^{31}D$ 1,5544, —; Iб, 78, 101/0,3, 1,6057, 1,0424; Iв, 76, 130/740, 1,4261, 0,7930; Iг, 62, 70—71/9,5, 1,4347, 1,8012; Iд, 34, т. пл. 72—77°, —, —; I ж, 76, 57,1/0,6 101,5—102/10, 1,5156, 0,9395, и II, 66, 59—60/11,5, 1,4728, 0,8962. Смесь Iа—е с избытком CH_3J кипятят 4 часа или оставляют на 4 дня при 20° и отделяют (указано в-во, выход в %, т. пл. в °С); IIIа, 44, 147—147,1; IIIб, 73, 171—172,5; IIIв, 81, 168—169; IIIг, 52, 60—80; IIIд, 88, 177—180; IIIе, 88, 145—148; аналогично получают IIIж, 61, 157—160. Р-р IIIе в 5 *мл* воды и 20 *мл* конц. HJ кипятят 5 час. и извлекают эфиром VIII, водн. слой упаривают досуха и получают IV, выход 85%, т. пл. 258°. К р-ру 0,17 *г* Na в 40 *мл* спирта добавляют 2,84 *г* IIIа, кипятят 18 час., разбавляют 50 *мл* воды, отгоняют спирт, продукт извлекают эфиром и выделяют V в виде ХГ, выход 29%, т. пл. 219—221°, или к реакционной смеси после кипячения добавляют n-$CH_3C_6H_4SO_3H$, продукт растворяют в воде, упаривают досуха, подщелачивают NH_3 и извлекают эфиром VI, выход 0,08 *г*, т. пл. 149—151° (из сп.). Смесь р-ров C_2H_5ONa (из 0,25 *г* Na в 15 *мл* спирта) и 3,05 *г* IIIе в 25 *мл* спирта кипятят 22 часа, отделяют IV, выход 0,33 *г*, приливают воду, отгоняют часть спирта и выделяют (см. выше) ХГ VII, выход 35%, т. пл. 190—194° (разл.). Приведены кривые УФ-спектров бензофенона, его О-метилоксима, Iб и IIIб.

Д. Витковский

4535. Самоокисление *п*-ди-*втор*-бутилбензола и разложение его гидроперекисей кислотами. Ямада, Мацумото (*p*-ジ-第二ブチルベンゼンの自働酸化と，同ハイドロパーオキサイドの酸接觸分解. 山田惠彥，松本幸隆），工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 1, 85—86 (японск.)

При окислении *п*-ди-*втор*-бутилбензола (I) током O_2 (50—70 *л/кг/час*) при 110, 120 или 130° образуется смесь моно- и дигидроперекиси I, разложение которой в присутствии конц. H_2SO_4 (54±5°, 240 мин.) привело к образованию метилэтилкетона, выход 90% (выделен в виде 2,4-динитрофенилгидразона), *п*-*втор*-бутилфенола, выход 59,4%, и гидрохинона, выход 60% (выделены в виде продуктов сочетания с хлористым *п*-нитрофенилдиазонием).

Л. Яновская

4536. 2,2′-перекись 3,3′-ди-*трет*-бутил-5,5′-диметоксидифенила, продукта дегидрирования 3-*трет*-бутилоксианизола, и ее превращение в 4-*бис*-[метокси-6-*трет*-бутилбензол-(2)]-индиго. Бальтес, Фольберт (Über 3,3′-Di-*tert*.butyl-5,5′-dimethoxy-diphenylperoxyd-(2,2′), ein Dehydrierungsprodukt des 3-*tert*. Butylhydroxyanisols, und seine Umlagerung in *Bis*-/4-methoxy-6-*tert*.butyl-benzol-(2)/-indigo. Baltes J., Volbert F.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, 57, № 9, 660—666 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При окислении 2-*трет*-бутил-4-метоксифенола (I) образуются темно-синие р-ры, из которых можно выделить 3,3′-ди-*трет*-бутил-5,5′-диметоксидифенилпероксид-2,2′ (II). Восстановление II приводит к образованию 3,3′-ди-*трет*-бутил-5,5′-диметокси-2,2′-диоксидифенила (III). В неполярных р-рителях II претерпевает обратимую перегруппировку в *бис*-[4-метокси-6-*трет*-бутилбензол (2)]-индиго (IV), что проявляется в постепенном окрашивании р-ра в синий цвет; причина цветности IV рассмотрена с позиций мезомерии. Таутомерное равновесие II и IV при низких т-рах сдвигается в сторону II, при ~ 20° и выше — в сторону IV. Наличие II и IV доказывалось УФ-спектром и титрованием йодометрически или с гидразобензолом. В 10 *г* I в ~ 100 *мл* 1 н. KOH + 100 *мл* воды в присутствии 150 *мл* гексана пропускают ток N_2 1 час для удаления воздуха, добавляют 50 *г* $K_3Fe(CN)_6$ в 250 *мл* воды и нескольких *мл* KOH и сильно встряхивают 10 мин. Из р-ра в гексане охлаждением от —15 до —20° выделяют II, выход 8,5 *г*, т. пл. 122° (из гексана или петр. эф.), почти бесцветные кристаллы. Йодо-

метрически в гексановом р-ре выход II определен в 95,8%. II образуется также при дегидрировании I PbO_2 в C_6H_6 (добавление 1 н. KOH ускоряет р-цию), выход 50—60%. 3 *г* II в 100 *мл* C_6H_6 смешивают со 100 *мл* 10%-ного NaJ в CH_3COOH, выделяют 2,5 *г* III, т. пл. 228° (из бзл.), который получен также из 2 *г* I в 50 *мл* C_6H_6 медленным добавлением 7,5 *г* $K_3Fe(CN)_6$ в 200 *мл* воды, выход 1,7 *г*, или встряхиванием р-ра в C_6H_6 180 *мг* II и 300 *мг* I в присутствии 20 *мл* 1 н. KOH, выход 240 *мг*. III окисляется $K_3Fe(CN)_6$ в II почти количественно; с PbO_2 и KOBr р-ция протекает медленнее и выходы ниже.

Н. Герштейн

4537. Синтез 2-метокси-6-нитробензальдегида. Сираи, Ода (2-Methoxy-6-nitrobenzaldehyde の合成. 白井秀明, 織田德一), 名古屋市立大學藥學部紀要, Нагоя-сирицу дайгаку якугакубу киё, Bull. Nagoya Univ. Pharmac. School, 1956, № 4, 30—34 (японск.)

Синтезирован $2\text{-}CH_3O\text{-}6\text{-}NO_2C_6H_3CHO$ (I). 1,5 *г* $2\text{-}CH_3O\text{-}6\text{-}NO_2C_6H_3COOH$ (II) обрабатывают 2 часа при ~ 20° 4 *г* $SOCl_2$, получают хлорангидрид II (III), выход 73,4%, т. пл. 86—87° (разл.; из петр. эф.). Смесь 1,08 *г* III в 2 *мл* C_6H_6 и 0,3 *мл* безводн. HCN в 1,4 *мл* хинолина оставляют при 10° ~ 12 час., упаривают, получают 1-(2-метокси-6-нитробензоил)-2-циано-1,2-дигидрохинолин (IV), выход 76,5%, т. пл. 197—198° (разл;. из сп.). 1 *г* IV и 10 *мл* 5 н. H_2SO_4 нагревают 2 часа при ~ 100°, извлекают C_6H_6, получают I, выход 33,3%, т. пл. 111° (из CCl_4). Испытан второй путь синтеза I на основе *м*-нитрофенола (V). 4 *г* V нагревают 120 час. при 37—38° с 12 *г* метилаля и 32 *мл* конц. HCl, получают 1,8 *г* продукта с т. пл. 120—140°; при обработке его эфир. р-ром CH_2N_2 при 0° образуется $2\text{-}CH_3O\text{-}6\text{-}NO_2C_6H_3CH_2Cl$, т. пл. 58—60°, который может быть превращен в I по р-ции Соммле. Смесь 3 *г* V и р-ра 20 *г* NaOH в 20 *мл* воды + 2,4 *мл* $CHCl_3$ нагревают 1 час при 70—80°, удаляют $CHCl_3$, подкисляют H_2SO_4, отгоняют с паром, извлекают эфиром, обрабатывают $NaHSO_3$, получают бисульфитное производное 6-нитросалицилового альдегида (VI — альдегид), выход 8,6%, из него выделяют 10%-ной H_2SO_4 VI, т. пл. 53—54°. Метилирование VI посредством $(CH_3)_2SO_4$ в 20%-ном NaOH (50—60°, 50 мин.) дает $CH_3O\text{-}6\text{-}NO_2C_6H_3CHO$ (VII), выход 71%, т. пл. 111° (?) (из CCl_4). VII, т. пл. 91° (?) (из CCl_4) получают также действием на VI эфир. р-ра CH_2N_2, выход 61,8%, семикарбазон, т. пл. 190—191° (разл.), оксим, т. пл. 152° (разл.); окисление VII посредством $KMnO_4$ дает II; метиловый эфир (II, эфир. р-р CH_2N_2, ~ 20°, 2 часа, выход 84,1%), т. кип. 162—164°/5 *мм*, т. пл. 64—65° (из сп.); этиловый эфир II (безводн. сп., H_2SO_4, кипячение 8 час., выход 46,5%), т. кип. 157—158°/4 *мм*; гидразид, (метиловый эфир II, $N_2H_4 \cdot H_2O$, 80—90°, 3 часа), выход 62,6%, т. пл. 157—158° (из сп.); (или этиловый эфир II, $N_2H_4 \cdot H_2O$, кипячение 7 час.), выход 15% с т. пл. 157—159° и 25% с т. пл. 207—208° (из сп.). Смесь 0,21 *г* гидразида II с т. пл. 157—158°, 0,6 *мл* пиридина и 0,18 *г* $C_6H_5SO_2Cl$ нагревают 1 час при ~ 100°, получают N-2-метокси-6-нитробензоил-N′-бензолсульфогидразид (VIII), выход 94%, т. пл. 239—240° (разл.). Из гидразида II с т. пл. 207—208° получают VIII с выходом 91,2% и т. пл. 170—171° (разл.; из бал.). При нагревании (~100°, 15 час.) III с бензолсульфогидразидом в пиридине образуется с выходом 46,9% высокоплавкий VIII. Разложение высокоплавкого и низкоплавкого VIII нагреванием (160°, 2 мин.) в этиленгликоле с Na_2CO_3 приводит к VII. 1 *г* III в 5 *мл* эфира смешивают с 0,6 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$, получают NN′-*бис*-(2-метокси-6-нитробензоил)-гидразин, выход 66,3%, т. пл. выше 310° (из сп.); он же получается при р-ции III с гидразидом II в пиридине (нагревание 20 мин. ~ 100°), выход 77,4%.

Л. Яновская

4538. О действии металлорганических соединений на хинолы. VIII. О действии гриньяровых соединений ацетилена и замещенных ацетиленов на хинолацетаты. Веccели, Збирал (Über die Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf Chinole. VIII. Über die Einwirkung der Grignard-Verbindungen des Acetylens und substituierter Acetylene auf Chinolacetate. Wessely Friedrich, Zbiral Erich), Liebigs Ann. Chem., 1957, 605, № 1—3, 98—110 (нем.)

Изучено действие $C_6H_5C{\equiv}CMgBr$ (I), $C_4H_9C{\equiv}CMgBr$ (II) и $BrMgC{\equiv}CMgBr$ (III) на 2-метил-*о*-хинолацетат (IV) и 4-метил-*п*-хинолацетат (V). При р-ции IV с I образуются 1-метил-2-(β-фенилэтинил)-циклогексадиен-3,5-диол-1,2 (VI), 2-метил-5-(β-фенилэтинил)-фенол (VII), 2-метил-5-этилфенол (VIII) и $(C_6H_5C{\equiv}C)_2C(OH)CH_3$ (IX). Образование VI происходит в результате 1,2-присоединения; VII является продуктом 1,4-присоединения; VIII образуется под действием C_2H_5MgBr, применяемого при синтезе I; образование IX объясняется, вероятно, действием I на эфирную группу IV. При взаимодействии II с IV также имеет место 1,2-присоединение, приводящее к получению 1-метил-2-гексинилциклогексадиен-3,5-диола-1,2 (X), наряду с в-вом, имеющим, вероятно, строение 2-метил-5-гексинилфенола (XI), но загрязненного примесью изомера. При действии I на V удалось выделить лишь 4-метил-2-(β-фенилэтинил)-фенол (XII). При р-ции I с 4-метилхинолем (XIII), вместо ожидаемого 1-метил-4-(β-фенилэтинил)-циклогексадиен-2,5-диола-1,4, получен 4-метил-5-(β-фенилэтинил)-циклогексен-2-ол-4-он-1 (XIV). При действии III на IV образуются 2-метил-5-этинилфенол (XV) и ди-(4-метил-5-оксифенил)-ацетилен (XVI). К 0,18 моля I в 300 *мл* эфира прибавляют за 30 мин. при ~ 20° р-р 0,06 моля IV в 40 *мл* эфира, кипятят 1 час., разлагают р-ром NH_4Cl, отгоняют половину эфира, оставляют на 10 час. при ~ 0° и отфильтровывают VI, выход 24%, т. пл. 160—161° (из эф.-петр. эф.). Перегонкой фильтрата получают 1 *г* VIII и фракцию с т. кип. 150—200°/0,01 *мм*, из которой выделяют 4,9 *г* кристаллов, последние обрабатывают 1 н. NaOH, нерастворимый в щелочи осадок является IX, выход 17,5%, т. пл. 107° (из водн. сп.); из щел. фильтрата подкислением выделяют VII с выходом 19,4%, т. пл. 118—119° (из петр. эф.). При кипячении VI с 0,1 н. NaOH получается $C_6H_5C{\equiv}CH$. При гидрировании VI в присутствии Pd/C образуется октагидропроизводное, т. пл. 114—115° (из петр. эф.), которое при окислении $KMnO_4$ дает бензойную, фенилуксусную, янтарную, глутаровую и адипиновую к-ты. 2,5 *г* VI, 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 16 *мл* NC_5H_5 нагревают 4 часа при ~ 95° и выделяют 1-метил-2(β-фенилэтинил)-4-ацетоксибензол (XVII) с выходом 40%, т. кип. 120—130° (т-ра бани)/0,05 *мм*, т. пл. 74—76° (из петр. эф.); из маточного р-ра от XVII хроматографией на Al_2O_3 выделяют 1-метил-2-ацетокси-2-(β-фенилэтинил)-циклогексадиен-3,5-ол-1 (XVIII), выход 14%, т. кип. 100—110° (т-ра бани)/0,03 *мм*; гидрированием и последующим омылением XVIII превращают в октагидропроизводное VI. Омылением XVII 0,1 н. NaOH получают 4-метил-3-(β-фенилэтинил)-фенол (XIX), т. пл. 84—86° (из петр. эф.). При гидрировании XIX дает тетрагидропроизводное, т. кип. 110—120°/0,005 *мм*; метиловый эфир XIX последовательным окислением SeO_2 и щел. H_2O_2 превращают в 2-метил-5-метоксибензойную к-ту. VII при гидрировании дает 2-метил-5-(β-фенилэтил)-фенол (XX) с выходом 84%, т. кип. 97—100°/0,001 *мм*, т. пл. 63—65° (из петр. эф.). Смешивают эфирные р-ры $C_6H_5CH_2CH_2MgCl$ (из 0,07 моля $C_6H_5CH_2CH_2Cl$) и 0,022 моля IV, кипятят 20 мин., разлагают р-ром NH_4Cl и получают XX с выходом 23%. Действием $(CH_3)_2SO_4$ на VII получают метиловый

эфир VII, т. пл. 53—54° (из водн. CH_3OH), который при окислении SeO_2 дает фенил-(3-метокси-4-метилфенил)-дикетон, выход 22%, т. пл. 100—101° (из водн. сп.), последний при окислении H_2O_2 в щел. среде превращается в 4-метил-5-метоксибензойную к-ту. К 0,17 моля II в 200 *мл* эфира прибавляют за 30 мин. р-р 0,042 моля IV в 100 *мл* эфира, кипятят 20 мин., разлагают NH_4Cl, отгоняют эфир и добавлением 100 *мл* петр. эфира выделяют X с выходом 14%, т. пл. 106—107° (из петр. эф.); от фильтрата отгоняют р-ритель, обрабатывают 1 н. NaOH и подкислением щел. р-ра получают XI, выход 27,5%, т. кип. 120—140° (т-ра бани)/0,05 *мм*. При гидрировании XI дает тетрагидропроизводное; фенилуретан, т. пл. 70—87°. Действием $C_6H_{13}MgBr$ на IV получают 2-метил-5-гексилфенол; фенилуретан, т. пл. 96—99°. X при гидрировании дает октагидропроизводное, т. пл. 73—75° (из петр. эф.). К 0,35 моля III (получение см. РЖХим, 1955, 28772) быстро прибавляют нагретый до 50—60° р-р 0,06 моля IV в 400 *мл* анизола, нагревают 1 час при 80°, оставляют на 2 дня при ~ 20°, разлагают разб. HCl, анизольный р-р обрабатывают 2 н. NaOH, щел. р-р насыщают CO_2 и выделившееся масло перегоняют, получают XV, выход 15%, т. кип. 90—100° (т-ра бани)/0,05 *мм*, $n^{22}D$ 1,5782, и XVI, выход 12,5%, т. кип. 180—210° (т-ра бани)/0,05 *мм*, т. пл. 186—187° (возгонка). XV неустойчив по отношению к щелочи, при гидрировании превращается в VIII. Р-цию I с V проводят так же, как с IV, перегонкой выделяют XII, выход 60%, т. кип. 120—130° (т-ра бани)/0,05 *мм*, т. пл. 59—63°. 0,2 *г* XII и 3 *мл* 2 н. NaOH нагревают 45 мин. при ~ 95°, выпадает 5-метил-2-фенилкумарон, выход 90%, т. пл. 126—129° (из водн. сп.). При гидрировании XII дает тетрагидропроизводное; фенилуретан, т. пл. 108—109°. К р-ру 0,083 моля I в 175 *мл* эфира прибавляют за 10 мин. р-р 0,042 моля XIII в 120 *мл* эфира, кипятят 30 мин., разлагают р-ром NH_4Cl и перегонкой выделяют 4,1 *г* фракции с т. кип. 160—170°/0,001 *мм*, которую хроматографируют на Al_2O_3 в эфире, получают XIV, т. кип. 140—150° (т-ра бани)/0,001 *мм*. Гидрированием XIV превращают в 4-метил-3-(β-фенилэтил)-4-оксициклогексанон-1, т. пл. 60—61° (из эф.-петр. эф.), который при дегидрировании дает 4-метил-5-(β-фенилэтил)-фенол; фенилуретан, т. пл. 122—124°. 0,27 *г* XIV, 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 10 *мл* NC_5H_5 и следы безводн. $ZnCl_2$ кипятят 30 мин. и перегонкой выделяют XVII. Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 8090. П. Аронович

4539. Некоторые производные *n*-терфенила. Гилман, Уэйперт (Some derivatives of p-terphenyl. Gilman Henry, Weipert Eugene A.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 4, 446—447 (англ.)

Синтезированы *n*-терфенилкарбоновая-4 к-та (I), дифенил-*n*-терфенилил-4-карбинол (II), 4-бензоил-*n*-терфенил (III), 2-метил (IVа)-, 3-метил (IVб)- и 4-метил (IVв)-*n*-терфенил. Исходными продуктами для синтезов служили *n*-терфенилил-4-литий (V) и *n*-дифенилиллитий (VI). К суспензии 0,015 моля 4-бром-*n*-терфенила в 75 *мл* эфира прибавляют р-р 0,016 моля *н*-C_4H_9Li (см. Gilman H. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 1499), перемешивают 10 мин., выливают в смесь сухого льда и эфира, перемешивают до испарения эфира, остаток смачивают лед. CH_3COOH, перемешивают 1 час с 10 *мл* 10-ной HCl и фильтруют; получают I, выход 53%, т. пл. 315—317° (из лед. CH_3COOH). К р-ру V, полученному как описано выше, прибавляют 0,016 моля бензофенона в 50 *мл* эфира, перемешивают 5 мин., гидролизуют 30 *мл* насыщ. р-ра NH_4Cl, извлекают 100 *мл* C_6H_6 II, выход 72%, т. пл. 216—217° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично из 0,016 моля V и 0,016 моля C_6H_5CN получают III с выходом 88,3%, т. пл. 196—197° (из бзл.-петр. эф.). Из 0,016 моля $(CH_3)_2SO_4$ и V получают IVв, выход 67%, т. пл. 207—208° (из бзл.-петр. эф.). К р-ру 0,08 моля 3-метилциклогексанона в 50 *мл* эфира приливают за 30 мин. р-р 0,077 моля VI в 200 *мл* эфира, перемешивают 30 мин., гидролизуют разб. HCl, и водн. слой обрабатывают 50 *мл* C_6H_6, после отгонки р-рителей отфильтровывают 0,45 *г* кватерфенила, фильтрат нагревают с 20 *мл* 20%-ной H_2SO_4 1 час при 90—100°, добавляют 30 *мл* C_6H_6, промывают водой и перегонкой выделяют 7,77 *г* 1-(*n*-дифенилил)-2-метилциклогексена, т. кип. 152—158°/0,1 *мм*. Последний нагревают с 0,064 *г-атома* S 5 час. при 205—210° и перегоняют; выход IVб 21% (считая на VI), т. кип. 145—150°/0,04 *мм*, т. пл. 125,5—126° (из сп. и возгонкой при 100°/0,01 *мм*). Из VI и 2-метилциклогексанона таким же путем получают смесь 3-метил- и 5-метил-1-(*n*-дифенилил)-циклогексена, т. кип. 138—151°/0,1 *мм*, которая при дегидрировании дает IVа, выход 10,4%, т. кип. 125—140°/0,05 *мм*, т. пл. 93—94° (из сп.). П. Аронович

4540. К автоокислению метиленовой группы, связанной с ароматическим ядром. Получение эфиров фенилглиоксиловой кислоты. Сергеев П. Г., Сладков А. М., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 3, 819—821

Окислением воздухом $C_6H_5CH_2COOR$ (I), где R = CH_3 (а) и C_2H_5 (б), получены $C_6H_5COCOOR$ (II). Через стеклянную колонку с 42 *г* Iа и 0,1 *г* бензойнокислого кобальта пропускали воздух (0,5 *л/мин*, 110—115°). Через 36 час. перегонкой в вакууме выделили 85,7% IIа (с учетом возврата 15 *г* Iа), т. кип. 78—79°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5850; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 173°. Аналогично получен IIб, выход 82%, т. кип. 117°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5198. Г. Крюкова

4541. Опыты синтезов в группе эстрогенных гормонов. VII. Кристаллический метиловый эфир 2-метил-2-карбометокси-5-(4-метоксифенил)-циклогексанон-6-уксусной кислоты и попытки осуществить циклизацию стереоизомерных 2-метил-5-(4-метоксифенил)-циклогексанон-6-уксусных кислот. Йилек, Протива (Synthetische Versuche in der Gruppe der östrogenen Hormone. VII. Der kristaline Methylester der 2-Methyl-2-carbomethoxy-5-(4-methoxyphenyl)-cyclohexanon-6-essigsäure und Cyclisierungsversuche mit den stereoisomeren 2-Methyl-5-(4-methoxyphenyl)-cyclohexanon-6-essigsäuren Jílek J. O., Protiva M.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, 20, № 4, 765—776 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 938.

4542. Разделение *цис-транс*-изомеров с помощью ионообменной хроматографии. 4-хлор-*цис* и 2,4-дихлор-*цис*-коричная кислота. Линденфош (Separation of *cis-trans* isomers by ion-exchange chromatography. 4-chloro-*cis*-cinnamic acid and 2,4-dichloro-*cis*-cinnamic acid. Lindenfors Sven), Arkiv kemi, 1957, 10, № 6, 561—568 (англ.)

Описан метод разделения *транс*- (I) и *цис*-4-хлор- (Iа), а также неописанной ранее метод получения *цис*-2,4-дихлор-(*цис*-II)-коричной к-ты с помощью ионообменной хроматографии. Приведены кривые ИК-спектров I, Iа и II и показано, что с их помощью можно сделать вывод о *цис*- или *транс*-конфигурации в-ва. К 15 *г* I [синтезирована по методу Дёбнера, выход 80%, т. пл. 248—250° (из сп.)] прибавляют 1 н. NaOH до pH 11, разбавляют до 225 *мл* водой и облучают УФ-светом (40 час., 15—20°, расстояние от лампы 10 *см*). Подкисляют (2 н. HCl), осадок сушат (~ 20°) в темноте, экстрагируют кипящей водой (4 × 100 *мл*), сухой осадок (2,6 *г*) в р-ре 75%-ного спирта пропускают (20 *мл/час*) через колонку, наполненную последовательно ионообменной смолой IR-4B (13 × 1 *см*) и IRA-400 (5 × 1 *см*) и вымывают последовательно I (0,004 *M* р-ром HCl в 75%-ном спирте, 15—20 *мл/час*) и Iа (р-ром 0,4 *M* CH_3COOH и 0,3 *M*

NaCl в 75%-ном спирте). Отгоняют р-ритель в вакууме и получают **Ia**, т. пл. 113,8—116,2° (из воды). Полнота разделения **I** и **Ia** характеризуется постоянной величиной отношения оптич. плотностей при 295 и 310 *мμ*. К 10 *г транс*-**II** [синтезирована аналогично **I**, выход 75%, т. пл. 233—234,5° (из сп.)] прибавляют $H_2NC_2H_4OH$ до pH ~ 10, разбавляют водой до 200 *мл*, р-р обрабатывают аналогично **Ia** и получают *цис*-**II**, т. пл. 131,5—133,9°. В. Зарецкий

4543. Приготовление ацетилбензоилперекиси. Юрачка, Хромечек (Příprava acetylbenzoylperoxydu. Juráčka Fr., Chromeček Richard), Chem. průmysl., 1956, 6, № 1, 27—30 (чешск.; рез. русск., англ.)

$C_6H_5COOOCOCH_3$ (**I**) получена действием O_2 воздуха на смесь C_6H_5CHO (**II**) и $(CH_3CO)_2O$ (**III**). Изучена зависимость выхода **I** от т-ры, соотношения **II** и **III**, введения уксусной или бензойной к-ты и облучения смеси светом разных длин волн. Выход **I** заметно увеличивается в присутствии Na, $CaCO_3$, $BaCO_3$, $MgCO_3$, $ZnCO_3$, CaO, MgO, ZnO, Al_2O_3, Mg, сплава Ni-Al. Через смесь 0,5 моля **II**, 1,25 моля **III** и 0,25 моля $CaCO_3$, помещенную в стеклянную колонну (диам. 32 *мм*, высота 600 *мм*, снабженную охлаждающей рубашкой и обратным холодильником, продувают при 40—45° сухой воздух (3 часа, 80 *л/час*) при освещении рассеянным дневным светом или лампой накаливания 40 *вт*; фильтруют, фильтрат выливают в 2 *л* холодной воды; осадок неочищ. **I** (выход 83—87%) растворяют в эфире или C_6H_6, моют 5%-ным $NaHCO_3$; р-ритель упаривают в вакууме не полностью во избежание взрыва при самопроизвольной кристаллизации остающегося масла. Продукт содержит 98—99,5% **I**, т. пл. 38,5°; на холоду в темноте хранился без разложения 5 месяцев. С. Войткевич

4544. Исследования в области синтеза душистых веществ. XIV. Синтез мускусксилола. Хоригути (ムスク・キシロールの合成. 香料合成に關する研究. 第十四報. 堀口博), 香料, Корё, 1955, № 34, 24—31 (японск.)

Из смеси ксилолов ($n^{20}D$ 1,5000, d_4^{20} 0,858) сульфированием 85%-ной H_2SO_4 (80°, 1 час) с последующим гидролизом полученных сульфокислот (125°, в токе пара) выделен *м*-ксилол (**I**) (приведены таблицы фракционной разгонки с паром и констант выделенного образца **I**). Бутилирование **I** посредством изобутилена (**II**) в присутствии $AlCl_3$ при 20° без р-рителя дает 3-*трет*-бутил-*м*-ксилол (**III**), выход 27%; низкий выход обусловлен значительной полимеризацией **II** в этих условиях; ведение р-ции с одновременным проведением через реакционную смесь HCl снизило выход **III** до 7,4%; добавка р-рителя (CS_2) повысила выход **III** до 53,2%. Максим. выход **III** (76,4%) получен при бутилировании **I** посредством *трет*-C_4H_9Cl (**II** + HCl) в CS_2 в присутствии $AlCl_3$ при 20° (приведены таблицы условий опытов и констант полученного **III**). Нитрование **II** осуществлено HNO_3 (d_4^{20} 1,5297) при 2—3° по способу, описанному в литературе. Полученный мускусксилол (тринитро-3-*трет*-бутил-*м*-ксилол) очищен фракционной кристаллизацией из CH_3OH (приведены таблицы фракционной кристаллизации нескольких образцов). Приведена микрофотография кристаллов мускусксилола. См. РЖХим, 1957, 35774. Л. Яновская

4545. Каталитические перегруппировки некоторых ацетилированных ариламинов. Ардашев Б. И., Минкин В. И., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1261—1263

Установлено, что при применении $ZnCl_2$ или $AlCl_3$ + + $ZnCl_2$ происходит орто-перегруппировка $ArNHCOCH_3$ (**I**), являющаяся, по-видимому, результатом внутримолекулярного перемещения ацетильного радикала. Из **I** ($Ar = C_6H_5$) (**Ia**) наряду с *n*-$NH_2C_6H_4COCH_3$ (**II**) получен флаванилин (**III**) — продукт конденсации **II** с *o*-$NH_2C_6H_4COCH_3$, а из **I** ($Ar = C_6H_4CH_3$-*n*) (**Iб**) образуется 2-NH_2-5-$CH_3C_6H_3COCH_3$ (**IV**). $C_6H_5N(C_2H_5)COCH_3$ (**V**) при применении $AlCl_3$ перегруппировывается в лепидин (**VI**), перемещение $COCH_3$-радикала объяснено ослаблением связи $COCH_3$-группы с N за счет ее поляризации по CO-группе при образовании прочного комплекса с $AlCl_3$, а циклизацию по CH_3-группе остатка NCH_2CH_3 в промежуточно образовавшемся *o*-$NH(C_2H_5)C_6H_4COCH_3$ (**VII**), как следствие σσ-сопряжения в боковой цепи **VII**. В нагретые до 220—230° 20—25 *г* $ZnCl_2$ в 8—10 приемов добавили 10 *г* **Ia** и выдержали 15—20 мин. После выделения (Курсанов Н. Д., Ж. общ. химии, 1943, 13, 286; Dippy J., Wood J., J. Chem. Soc., 1949, 2719) получено 46% **III** (т. кип. 133—141°/15 *мм*, т. пл. 94—95°, ацетильное производное, т. пл. 161—163°), и 10% **II**, т. кип. 175—190°/15 *мм*, т. пл. 105—107°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 259—261°. К 12 *г* $AlCl_3$ и 9,2 *г* $ZnCl_2$ прибавляли 10 *г* **Iб**, отгонкой с паром выделено 10% **IV**, т. кип. 235—265°, т. пл. 43°, ДНФГ, т. пл. 235°. Применение в этой р-ции $ZnCl_2$ ведет к продукту циклизации двух молекул аминокетона. Диазотированием **IV** в HCl (*d* 1,10) получен 2-Cl-5-$CH_3C_6H_3COCH_3$, выход 20%, оксим, т. пл. 90—91°, отделенный от 2-HO-5-$CH_3C_6H_3COCH_3$ встряхиванием с 15%-ным NaOH. **IV** с выходом 40% получен также прибавлением 1 час при кипячении 20 *мл* CH_3COBr к 15 *г* **Iб** и 39,9 *г* $AlCl_3$ в 200 *мл* бензина (т. кип. 80—100°) и последующим нагреванием 5—6 час. 24 *г* **V**, 24 *г* $AlCl_3$ и 18,5 *г* $ZnCl_2$ нагревали 1,5 часа при 290° (т-ра бани), плав растворяли в HCl, подщелачивали и перегоняли с паром. После очистки [осаждение $K_4Fe(CN)_6$, перегонка] получено 7% **VI**; пикрат, т. пл. 209°. Г. Крюкова

4546. Некоторые производные дифенила и их туберкулостатическая активность. Трефилова Л. Ф., Постовский И. Я., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 1, 116—119

Для испытания туберкулостатич. активности (ТА) синтезированы *n*-$RC_6H_4C_6H_4N{=}CHR'$-*n* (**I**), *n*-$C_6H_5C_6H_4$-$CH{=}NR$ (**II**) и *n*-$RC_6H_4C_6H_4NHC(S)NHR'$-*n* (**III**). 0,01 моля *n*-$NH_2C_6H_4C_6H_5$ в 4 *мл* спирта нагревали 30 мин. с 0,01 моля ванилина в 4 *мл* спирта, получен **I** (R = H, R′ = 4-OH-5-$CH_3OC_6H_3$) (**Ia**), выход 95,7%. Аналогично получены другие **I** [приведены R и т. пл. в °C (из сп.) последовательно при R′ = C_6H_5, 2-OHC_6H_4, 4-OH-5-$OCH_3C_6H_3$, 4-CH_3-$CONHC_6H_4$, $CH{=}CHC_6H_5$ и фурил-2]: H, 147—148 (**Iб**), 140—141 (**Iв**), 185—186, 235—236, 189—190, 106—107; OH, 202—203, 210—212, 254—255, 244—246, 210—212, 266—267; OCH_3, 173—174, 193—194, 186—187 (**Iг**), 263—264, 190—191, 126—127; OC_2H_5, 146—147, 185—186, 182—183, 273—279, 181—182, 157—158; OC_4H_9, 180—181, 175—176, 129—130, 244—245, 175—176, 165—166; Синтетизированы также **I**, где R = H и R′ = 3,4-$(O_2CH_2)C_6H_3$, т. пл. 144—145°; R = H R′ = акридил-9 (**Iд**), т. пл. 205—206°. **II** синтезированы взаимодействием эквимолекулярных кол-в *n*-$C_6H_5C_6H_4$-CHO с соответствующими ароматич. аминами [приведены R и т. пл. в °C (из сп.)]: C_6H_5, 150—151; $C_6H_4OCH_3$-*n*, 181—182; $C_6H_4SO_2NH_2$-*n*, 239—240; $C_6H_4C_6H_5$-*n*, 245—246; $C_6H_4C_6H_4OCH_3$-*n*, 241—243. Нагревают 15 мин. 0,002 моля *n*-$CH_3OC_6H_4C_6H_4NH_2$-*n* в 10 *мл* спирта с 0,002 моля *n*-$C_2H_5OC_6H_4NCS$ в 3 *мл* спирта, выход **III** (R = OCH_3, R′ = $C_6H_4OC_2H_5$-*n*) 92%. Аналогично получены другие **III** (приведены R и т. пл. в °C (из сп.) последовательно при R′ = $CH_2CH{=}CH_2$, $C_6H_4OCH_3$-*n*, $C_6H_4OC_2H_5$-*n* и C_6H_4Cl-*n*): H, 159—160, 193—194, 197—198, 202—203; OH, 237—238, 244—246, 243—245, 246—247; CH_3O, 177—178, 206—207, 210—212, 215—216; OC_2H_5, 169—170, 209—210, 211—212, 216—218;

C_4H_9O, 169—170, 202—203, 204—205, 205—207. При испытании ТА I и II in vitro по отношению к вирулентному штамму K_1 (человеческого типа) Ia—д полностью подавляли рост бактерий при конц-ии от $1\cdot10^{-6}$ до $1\cdot10^{-7}$; остальные соединения менее или вовсе неактивны. III не проявили ТА в конц-ии $1\cdot10^{-4}$. Г. Крюкова

4547. О некоторых аминопроизводных ряда дибензила. **Крупенникова К. А., Маклецова В. И.,** Уч. зап. Казахск. ун-та, 1956, **22**, 109—116

При восстановлении двух пространственных изомеров *n,n'*-динитро-α,α'-диметилдибензила, низкоплавкого (Ia) и высокоплавкого (Iб), получены низкоплавкая (IIa) и высокоплавкая (IIб) формы *n,n'*-диамино-α,α'-диметилдибензила. При гидрировании Ia над Ni—Pd получена **IIa. Iб** в этих условиях не гидрируется. **Ia—б** при гидрировании в лед. CH_3COOH дают соответствующие диацетильные производные II. Гидрируют р-р 0,3582 *г* **Ia** в 30 *мл* спирта над скелетным Ni при 50°, отделяют катализатор, спирт отгоняют и получают IIa, выход 65,9%, т. пл. 59—60° (из водн. CH_3OH). Гидрируют 1 час р-р 0,3582 *г* **Iб** в 30 *мл* лед. CH_3COOH над скелетным Ni в присутствии Pt, р-р декантируют, отгоняют CH_3COOH и получают диацетат IIб, т. пл. 345°; тетраацетат, т. пл. 239° (из ацетона). К катализатору от предыдущего опыта добавляют 30 *мл* лед. CH_3COOH, встряхивают в атмосфере H_2 30 мин. при 50°, добавляют 0,3582 *г* **Ia,** гидрируют 1 час и получают диацетат **IIa,** т. пл. 285° (из лед. CH_3COOH). Р. Журин

4548. Кристаллические производные альдегидов. II. Специфический реагент на альдегиды: 1,2-*бис*-(*n*-хлорбензиламино)-этан. **Билман, Чжэнь-Хэ, Жу-Ю, Касуэлл** (Solid derivatives of aldehydes. II. A specific reagent for aldehydes: 1,2-*bis* (*p*-chlorobenzylamino) ethane. Billman, John H., Chen Ho, Ju-Yu, Caswell Lyman R.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 5, 538—539 (англ.)

При конденсации *n*-хлорбензальдегида с этилендиамином образуется 1,2-*бис*-(*n*-хлорбензилиденамино)-этан (I), выход 98%, т. пл. 144—145° (из абс. сп.). Гидрированием I над PtO_2 в абс. C_2H_5OH получали, после обработки лед. CH_3COOH, диацетат 1,2-*бис*-(*n*-хлорбензиламино)-этана (II — основание), выход 70,4%, т. пл. 139—140° (из воды). Обработкой диацетата II 20%-ным водн. NaOH и затем $(CH_3CO)_2O$ получали N,N'-диацетильное производное II, т. пл. 135—135,5° (из абс. сп.). Установлено, что II образует с альдегидами (A) кристаллич. 2-замещ. 1,3-*бис*-(*n*-хлорбензил)-имидазолины (III). К 2,5 *г* диацетата II добавляют 15 *мл* 20%-ного водн. р-ра NaOH, нагревают и после охлаждения сливают водн. слой с образовавшегося масла. Последнее промывают водой с декантацией, растворяют в абс. C_2H_5OH, добавляют 1 *г* A и встряхивают 10—15 мин. или нагревают при 65° 10 мин. Полученные III кристаллизуют из спирта. Получены следующие III (перечислены заместитель, выход в %, т. пл. в °C): метил, 57, 57—58; 2-метоксифенил, 64, 63—64; 4-метилфенил, 60, 67—68; *н*-бутил, 58, 72—73; *н*-пропил, 51, 75—75,5; 3,4-диэтоксифенил, 80, 76,6—77,5; изопропил, 30, 79—80; 2-фурфурил, 63, 80—81; 3,4-диметоксифенил, 52, 79,5—80,5; бензил, 45, 82,5—83; этил, 56, 84—85; 2,3-диметоксифенил, 65, 87,5—88; 3,4-дихлорфенил, 75, 89,5—90; 2,4-дихлорфенил, 83, 89,5—90; 2-хлорфенил, 80, 91—92; фенил, 74, 98—99; 3,4-диоксиметиленфенил, 21, 106—107; 3-нитрофенил, 30, 110—110,5; 3-тиенил, 53, 118—118,5; 4-хлорфенил, 44, 122—123; 4-метоксифенил, 75, 122—123; 2-фенилэтенил, 66, 131,5—132,5; 4-окси-3-метоксифенил, 76, 140—140,5; 2-оксифенил, 85, 164—165,5; 2,4-диоксифенил, 50, 167—171 (разл.); 4-оксифенил, 48, 200—201. III легко гидролизуются 10%-ной HCl (к-той), давая дихлоргидрат II и исходный A. II, в отличие от 1,2-*бис*-(*n*-метоксибензиламино)-этана (IV) (см. Billman и др., J. Organ. Chem., 1952, 17, 1375), не реагирует с кетонами: ацетоном (V), циклогексаноном, метилэтилкетоном, диэтилкетоном, ацетофеноном, диизопропилкетоном и бензофеноном. Различное поведение II и IV по отношению к V объясняется авторами повышенной, по сравнению с Cl-атомом, электроотрицательностью CH_3O-группы, что создает у N-атома повышенную электронную плотность и позволяет преодолеть пространственные препятствия, создаваемые CH_3-группами V. В. Антонов

4549. Реакционноспособные промежуточные продукты, полученные из стильбенхинона. **Стюарт** (Reaktive intermediates derived from stilbenequinone. Stewart F. H. C.), Chemistry and Industry, 1957, № 24, 761—762 (англ.)

Установлено, что продукт, полученный при восстановлении *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ (I) с помощью Sn и HCl, которому ранее приписывалась структура 2,6-*бис*-диметиламиноантрацена (Albano, Anal. Assoc. Quim. Argentina, 1946, 34, 18), является в действительности 4,4'-*бис*-диметиламиностильбеном [*n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH=]_2$ (II). При р-ции I с амальгамой Na получаются два стереоизомерных [*n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH(OH)—]_2$ (III). Установлено, что выше плавящийся III идентичен диолу, полученному при действии р-ра $SnCl_2$ на йодометилат I. При нагревании III с р-ром $SnCl_2$ он превращается в II; изучено поведение других растворимых в HCl металлов в р-ции с I. Найдено, что образование II происходит в меньшей степени, чем Sn, за исключением In, где II образуется в большем кол-ве. К. Вацуро

4550. О производных ацетамидина. **Дымек** (O pochodnych acetamidyny. Dymek Wojciech), Ann. Univ. M. Curie — Sklodowska, 1954 (1956), AA9, № 1-9, 53—59 (польск.; рез. русск., нем.)

Синтезирован ряд производных ацетамидина общей ф-лы $CH_3C(=NR)NR'R''$ (I). 0,2 моля $CH_3C(=NH)OC_2H_5$ в 50 *мл* абс. эфира и 0,2 моля анилина в 50 *мл* абс. эфира выдерживают 18 дней при ~ 20°, отгоняют эфир, остаток после кристаллизации в вакууме (10—20 час.) растворяют в 100 *мл* 20%-ной HCl, нейтрализуют $NaHCO_3$, извлекают $CHCl_3$, водн. слой подщелачивают KOH, извлекают $CHCl_3$, получают $CH_3C(=NC_6H_5)NH_2$ (Ia), выход 21 *г*, т. пл. 68—70° (из петр. эф.); пикрат (ПК), т. пл. 187—189° (из сп.). К 1,34 *г* I в присутствии 10 *мл* 50%-ного KOH добавляют при перемешивании 2,8 *г* C_6H_5COCl, получают I ($R = C_6H_5$, $R' = R'' = C_6H_5CO$), т. пл. 160—162° (из сп.). При смешении кипящих р-ров 1,34 *г* Ia в 5 *мл* спирта и 1,35 *г* C_6H_5NCS в 5 *мл* спирта получают I ($R = C_6H_5$, $R' = H$, $R'' = C_6H_5NHCS$), т. пл. 149—150° (из сп.). Аналогично получены I [приводятся R,R',R'' и т. пл. в °C (р-ритель)]: *n*-толил, H, H, 103—105 (эф.+ петр. эф.); ПК, т. пл. 160—161° (сп.); *n*-толил, $R' = R''C_6H_5CO$, 156—158 (сп.); *n*-толил, H, C_6H_5-NHCS, 140 (сп.); α-нафтил, H, H, вязкое масло [хлоргидрат (ХГ), т. пл. 278—280° (из сп.)]; α-нафтил $R' = R'' = C_6H_5CO$, 160 (сп.); α-нафтил, H, C_6H_5NHCS, 166; β-нафтил, H, H, 90—92 (петр. эф.); ПК, т. пл. 183—185° (сп.); β-нафтил, $R' = R'' = C_6H_5CO$, 162—164 (сп.); β-нафтил, H, C_6H_5NHCS, 153—155 (сп.); α-пиридил, H, H, 60—62 (петр. эф.); ПК, т. пл. 220° (сп.); α-пиридил, $R' = R'' = C_6H_5CO$, 82 (сп.); α-пиридил, H, C_6H_5NHCS, 169 (сп.); α-пиридил, H, *n*-$NO_2C_6H_4NHCS$, 196—198 (сп.). К 1,46 *г* $CH_3CONHCH_3$ в абс. $CHCl_3$ добавляют при охлаждении 4,8 *г* PCl_5, затем медленно добавляют 1,9 *г* анилина, нагревают 2,5 часа, отгоняют $CHCl_3$, получают ХГ $CH_3C(=NC_6H_5)NHCH_3$, т. пл. 221—223°; основание, т. пл. 70—72° (из разб. сп.); ПК, т. пл. 116—118°. Аналогично получен I ($R = n$-толил,

R′ = H, R″ = CH_3), т. пл. 73—75° (из разб. сп.); ХГ, т. пл. 200—202; ПК, т. пл. 129—131. Т. Амбруш

4551. Реакции ароматических диазосоединений с непредельными соединениями. Домбровский А. В., Успехи химии, 1957, 26, № 6, 689—716

Обзор. Рассмотрен механизм р-ции галоидарилирования и арилирования на основании представлений о первоначальном гомолитич. распаде диазосоединения с образованием свободных арильных радикалов и атомарного галоида. Библ. 103 назв. Г. Крюкова

4552. Дальнейшие исследования принципа винилогии: связь винилогии и изостерии. Шиффовы основания и азопроизводные соединений, имеющих фармацевтический интерес. Рунти (Ulteriori ricerche sul principio di vinilogia: associazione di vinilogia ed isosteria. Basi di Schiff ed azoderivati di composti d'interesse farmaceutico. Runti C.), Farmaco. Ed. scient., 1955, 10, № 9, 579—594 (итал.)

Исходя из того, что такие изостеры группы —CH=CH— как —CH=N— и —N=N— подпадают под принцип винилогии, приготовлены соответствующие винилоги — изостеры некоторых фармакологич. препаратов. При действии тиогликолевой к-ты (I) на различные основания Шиффа (ОШ) приготовлены соответствующие замещ. тиазолидоны-4. При кипячении 15—20 мин. *п*-ацетиламинобензальдегида и амина в спирте получены ОШ следующих аминов: сульфаниламида (II), выход 74%, т. пл. 141—143°, основание (кипячением с конц. HCl 4—5 мин. или действием 2 н. NaOH 5—6 мин.), выход 76%, т. пл. 151—153°; сульфазола, выход 63%, т. пл. 221—223°; норсульфазола, выход 78%, т. пл. 87—88° (разл.); сульфаметазина, выход 79%, т. пл. 77—79°; фенетидина (III), выход 82%, т. пл. 204—206°; основание, выход 72%, т. пл. 148—149,5°; *п*-аминофенола (IV), выход 77%, т. пл. 203—204°; *м*-аминофенола, выход 72%, т. пл. 263°; *о*-аминофенола, выход 75%, т. пл. 182—183°; основание, выход 55%, т. пл. 157—159°; *п*-аминобензойной к-ты, выход 74%, т. пл. 262—264°; основание (V), выход 69%, т. пл. >290°; этиловый эфир V, т. пл. 84—88°; β-диэтиламиноэтиловый эфир V, т. пл. 221° (разл.); *п*-аминосалициловой к-ты (VI), выход 78%, т. пл. 146—148°; основание, выход 77,5%, т. разл. 202°; 2-аминотиазола, выход 80%, т. пл. 253—255° (разл.). Аналогично получен *п*-ацетиламинобензальгидразид изоникотиновой к-ты (VII), т. пл. 277—278°; основание, т. пл. 251—253°, и N-4-(*п′*-нитробензаль)-*п*-аминобензолсульфонамид, т. пл. 173—175° (из сп.). При действии I, на ОШ получены тиазолидоны-4 (приведены исходные ОШ, выход в %, т. пл. в °C): II, 75, 190—191 (разл.); III, 74, 153—155 (разл); IV, 67, 115—116 (разл.); VI, 68, 138—139°; VII, 64, 230—232 (разл.). При сочетании диазосульфаниламида с салициловым альдегидом получают 2-окси-5-(*п*-сульфонамидофенилазо)-бензальдегид, выход 62,3%, т. пл. 135—137° (разл.; из сп.), который при конденсации с *п*-фенилендиамином дает N-1-[(2′-окси-5′-*п*-сульфонамидофенилазо)-бензаль]-*п*-фенилендиамин, выход 78,9%, т. пл. > 290°. Получены также медные и кобальтовые комплексы ОШ. В. Беликов

4553. Синтез азофенолкарбоновых кислот и их эстрогенные свойства. I. Синтез. Номура (アゾフエノールカルボン酸の合成と發情作用. I. 合成. 野村祐次郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 7, 1091—1093 (японск.)

При азосочетании диазотированного *п*-нитроанилина с *м*-оксибензойной к-той (I) получают 4-окси-4′-нитробензолкарбоновую-2 к-ту (II). Восстановление II гидросульфитом приводит к образованию 2-амино-5-оксибензойной к-ты (III), которую диазотируют и сочетают с резорцином (IV), I и фенолом. Эстрогенные свойства полученных таким образом 4,2′4′-триоксиазобензолкарбоновой-2 к-ты (V), 4,4′-диоксиазобензол-2,2′-дикарбоновой к-ты (VI) и 4,4′-диоксиазобензолкарбоновой-2 к-ты (VII) исследуются. Диазотируют 6,9 *г* *п*-нитроанилина в 275 *мл* р-ра HCl (из 28 *мл* конц. HCl) и сочетают с 6,9 *г* I в 250 *мл* воды с 23 *г* NaOH. После подкисления выделяют II, выход 42%, т. разл. 219°. Восстанавливают 6 *г* I в 100 *мл* кипящего спирта суспензией 22 *г* гидросульфита в 90 *мл* воды, фильтруют и из фильтрата получают III, выход 69%, т. пл. 242° (очистка через Na-соль). 2,1 *г* III в 20 *мл* разб. HCl (из 3,4 *мл* HCl и 20 *мл* воды) диазотируют и сочетают с 1,5 *г* IV в 40 *мл* воды с 3,5 *г* NaOH. Получают V, выход 92%, т. пл. > 330°. Аналогично получают VI, выход 78%, т. пл. > 320°, и VII, выход 67%, т. пл. > 300°. Н. Швецов

4554. Исследование восстановления нитробензола и его производных. VI. Синтез гидразобензола с использованием ферросилиция; реакционная способность ферросилиция. Иида (ニトロベンゼンおよびその誘導體の還元に關する研究. 第6報. ケイ素鉄還元によるヒドラゾベンゼンの合成. ケイ素鉄の反應性について. 飯田弘忠), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 4, 436—440 (японск.)

В продолжение прошлой работы (см. РЖХим, 1957, 74391) изучена реакционная способность (РС) ферросилиция (Fe-Si) в процессе восстановления $C_6H_5NO_2$ (I) в гидразобензол в щел. среде [NaOH + $Ca(OH)_2$]. При восстановлении 10—27 *г* I посредством 10—20 *г* Fe-Si (содержит 15% Si) в 20 *г* 15%-ного NaOH + 7,9 *г* $Ca(OH)_2$ используется ~84% выделяющегося H_2; в отсутствие восстанавливающихся в-в Fe-Si изменяется только на 10%. Наибольшей РС обладает Fe-Si с размерами частиц >170 меш, в этих условиях лучше всего применять 15—20%-ный NaOH. РС Fe-Si сильно зависит от т-ры, ниже 80° РС резко падает. Восстанавливающая способность Fe-Si для различных в-в различна; в порядке снижения активности Fe-Si при восстановлении расположены: азоксибензол > *о*-нитроанилин > I > *м*-динитробензол; это связано с повышением электроотрицательности этих в-в. РС Fe-Si зависит также от кол-ва используемой жидкости, что обусловлено изменениями величины трения между частицами. Активность Fe-Si в процессе восстановления падает за счет обволакивания его частиц образующимся $Fe(OH)_3$. Л. Яновская

4555. Исследование серусодержащих органических соединений. IX. Получение и десульфурирование оптически активного 1,1-дифенил-3-меркаптопропанола-2. Дьерасси, Гросман (Studies in organic sulfur compounds. IX. Preparation and desulfurization of optically active 1,1-diphenyl-3-mercaptopropan-2-ol. Djerassi Carl, Grossmaan J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2553—2555 (англ.)

При кислотном расщеплении диастереизомерных спиро-(5-дифенилметил-1,3-оксатиолан-2,3′-холестанов) (Ia), т. пл. 194° (Iб), т. пл. 175°, или (Iв), т. пл. 153° образуются холестанон-3 (II) и в 1-м случае (+)-, а во 2 и 3-м случаях (—)-*бис*-(1,1-дифенил-2-окси-3-пропил)-дисульфиды (III), восстанавливающиеся $LiAlH_4$ в оптич. чистые (+)- и (—)-1,1-дифенил-3-меркаптопропанолы (IV). (+)-IV и O,S-дибензоаты (ДБ) *dl*-IV и (—)-IV десульфурированы скелетным Ni в (+)-1,1-дифенилпропанол-2 (V), ДБ *dl*-V и бензоат (—)-V, идентичные описанным ранее продуктам десульфурирования Ia—в (см. сообщение VIII, РЖХим, 1957, 41245), это свидетельствует о том, что десульфурирование Ia—в и IV не сопровождается рацемизацией. 1,5 *г* Ia—в 0,1 *л* неочищ. диоксана, 8 *мл* конц. HCl и 20 *мл* воды кипятят 18 час., разбавляют водой извлекают эфиром, хроматографируют на Al_2O_3 и вы-

мывают гексаном Iв (0,21 *г*), смесью гексан-C_6H_6 (8 : 2) — II, выход 0,62 *г*, т. пл. 127—129°, и смесью гексан-C_6H_6 (1 : 1) — (—)-III, выход 0,32 *г*, т. пл. 140—142° (из гексана-эф.), [α]*D* —168° (*c* 0,55). Аналогично получают (+)-III, [α]*D* +170° (*c* 0,6). 0,3 *г* (—)-или (+)-III, 50 *мл* тетрагидрофурана и избыток $LiAlH_4$ кипятят 24 часа, добавляют этилацетат, затем 10%-ную HCl и извлекают эфиром (—)-IV, выход 0,28 *г*, т. пл. 74—75°, [α]*D* —36°, или (+)-IV, выход 0,24 *г*, [α]*D* +38° (*c* 1,05); 4 *г* Iа или Iв, 0,2 *л* перегнанного над Na диоксана, 16 *мл* конц. HCl и 40 *мл* воды кипятят 24 часа и выделяют (см. выше) (+)-IV, выход 0,28 *г*, или (—)-IV. 0,2 *г* (+)-IV, 1 *мл* C_6H_5COCl и 5 *мл* C_5H_5N оставляют на 24 часа, разбавляют водой и извлекают эфиром ДБ (+)-IV, выход 0,23 *г*, т. пл. 129—131° (из CH_3OH), [α]*D* +69° (*c* 0,7). Кипятят 0,35 *г* (+)-IV, 0,1 *л* метилэтилкетона (VI) и 6 *г* скелетного Ni (дезактивированного 1-часовым кипячением в VI), продукт (см. часть VIII) хроматографируют на Al_2O_3, вымывают гексаном дифенилацетон. выход 0,65 *г*, затем смесью гексан-C_6H_6 — (+)-V, выход 150 *мг*, т. пл. 56—58°, [α]*D* +6°; 3,5-динитробензоат, т. пл. 154—155°, [α]*D* —44,4° (*c* 0,95); бензоат, т. пл. 78—79°, [α]*D* +18° (*c* 2,03). Аналогично из ДБ *dl*-IV, т. пл. 146—147°, получают ДБ *dl*-V, т. пл. 90—92°, гидролизованный 10%-ным метанольным р-ром KOH в *dl*-V, т. пл. 59—61°; из ДБ (—)-IV получают бензоат (—)-V, т. пл. 77—79° (из CH_3OH), [α]*D* —17° (*c* 0,43). Д. Витковский

4556. Синтетические спазмолитические средства. XII. Производные α,α-дифенил γ-метилмеркаптобутиронитрила. Михайлишин, Йилек (Synthetische Spasmolytica. XII. Derivate des α,α-Diphenyl-γ methylmercaptobutyronitrils. **Mychajlyszyn V., Jílek J. O.**), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 3, 793—798 (нем.; рез. русск.)

См РЖХим 1957, 47915.

4557. Сульфирование дифенилсульфида. Чатт, Вильямс (The sulphonation of diphenyl sulphide. **Chatt J., Williams A. A.**), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 3246—3248 (англ.)

С целью получения водорастворимых комплексообразователей с Ag-ионом синтезирован *n*-$C_6H_5SC_6H_4SO_3H$ (I) и его орто-изомер по схеме: *n*-$ClC_6H_4NO_2$ + + C_6H_5SNa → *n*-$C_6H_5SC_6H_4NO_2$ → *n*-$C_6H_5SC_6H_4NH_2$ (II) (Willgerodt, Klinger, J. prakt. Chem., 1862, 85, 194) → *n*-$C_6H_5SC_6H_4SO_2H$ → I. При непосредственном сульфировании $(C_6H_5)_2S$ также образуется I (ср. Otto, Tröger, Ber., 1893, 26, 993). 20 *г* сульфата II в 8,2 *мл* конц. H_2SO_4 и 112 *мл* воды диазотируют при 3—4° 6 *г* $NaNO_2$ в 50 *мл* воды, выливают в охлажд. смесь 16,5 *мл* конц. H_2SO_4 и 22 *мл* воды, пропускают SO_2 при 3—8° (до поглощения 18 *г*), при перемешивании медленно добавляют 25 *г* Cu по Гаттерману, нагревают до прекращения выделения азота, фильтруют, осадок извлекают смесью NH_4OH (*d* 0,880) и воды (1 : 3) до отрицательной пробы на сульфиновую к-ту ($FeCl_3$); вытяжку (A) медленно добавляют при перемешивании к смеси 100 *мл* 60%-ного $FeCl_3$ и 400 *мл* 18%-ной HCl, осадок Fe-соли сушат при 40°, добавляют при интенсивном перемешивании к 500 *мл* разб. NH_4OH, нагретого почти до кипения, перемешивают 4 часа, фильтрат упаривают до 1/3 объема, охлаждают, фильтрат упаривают до 100 *мл*, при 50° добавляют H_2O_2 порциями по 0,5—1 *мл* до прекращения образования оранжевого осадка при смешении пробы с $FeCl_3$ (через 5 мин. после добавления очередной порции H_2O_2), кипятят, добавляют избыток р-ра $BaCl_2$, получают Ba-соль I, выход 0—4 *г*, очищают экстрагированием ацетоном и перекристаллизацией из воды. Ba-соль превращают в Na-соль обработкой р-ром Na_2SO_4 и пропусканием фильтрата через колонку с катионообменной смолой (Na-форма). Из Na- или Ba-соли I получают S-бензилтиурониевую соль (БС) I, т. пл. 155° (из водн. сп.). Аналогично, исходя из *o*-$NO_2C_6H_4SC_6H_5$ (после окисления H_2O_2 р-р подкисляют и непосредственно осаждают БС), получают БС *o*-$C_6H_5SC_6H_4SO_3H$, т. пл. 146° (из водн. сп.). Из нейтральной вытяжки, аналогичной A, осаждают БС *o*-$C_6H_5SC_6H_4SO_2H$, т. пл. 171,5—172° (из водн. сп.). При сульфировании $(C_6H_5)_2S$ посредством HSO_3Cl (см. ссылку выше) или H_2SO_4 при 100° получают *n*-HSO_3-$C_6H_4)_2$ в виде Ba- или Na-соли; БС, т. пл. 198,5—200,5° (из водн. сп.). Т. Амбруш

4558. Взаимодействие оксиацетофенонов и их производных с хлористым тионилом в присутствии мелкораздробленной меди. Часть IX. Получение 3,3′-диацетил-4,4′-диокси-6,6′-диметил-дифенилсульфида и 3,3′-диацетил-4,4′-диметил-6,6′ - диоксидифенилсульфида и их производных. Кулкарни, Джадхав (Interaction of hydroxyacetophenones and their derivatives and thionyl chloride in presence of finely divided copper. Part IX. Preparation of 3,3′-Diacetyl-4,4′-dihydroxy-6,6′-dimethyldiphenyl sulphide and 3,3′-Diacetyl - 4,4′-dimethyl-6,6′-dihydroxy-diphenylsulphide and their derivatives. **Kulkarni V. G., Jadhav G. V.**), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 7, 519—522 (англ.)

Синтезированы 3,3′-диацетил-4,4′-диокси-6,6′-диметилдифенилсульфид (I) и 3,3′диацетил-4,4′-диметил-6,6′-диоксидифенилсульфид (II) и их производные. К смеси 3 *мл* 2-окси-4-метилацетофенона и 3 *мл* $SOCl_2$ добавляют при встряхивании за 2 часа 2 *г* Cu-порошка, через ~ 12 час. при ~ 20° извлекают сухим $CHCl_3$, упаривают, растворяют в $CHCl_3$, упаривают, остаток кипятят с водой и получают I, т. пл. 100—101° (из сп.); диацетоксипроизводное [из I и $(CH_3CO)_2O$ в присутствии пиридина], т. пл. 101° (разл.; из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 124—125° (из бзл.). Аналогично получают II (второй раз извлекают спиртом вместо растворения в $CHCl_3$), т. пл. 105—106° (из сп.); диацетоксипроизводное, т. пл. 98—99° (из CH_3COOH); ДНФГ, т. пл. 125—126° (из CH_3COOH). I и II получают также при взаимодействии соответствующего кетона с SCl_2 или S_2Cl_2 (12 час. при ~ 20°). 1 *г* I в 15 *мл* H_2SO_4 нитруют 7 *мл* дымящей HNO_3, через 1 час. выливают на лед, фильтруют, из фильтрата через 12 час. получают 2,4,6-тринитро-*м*-крезол, т. пл. 108—109° (из сп.), который получается также из II при нитровании смесью HNO_3 и H_2SO_4 (3 часа, 100°). 1 *г* I в 20 *мл* $CHCl_3$ бромируют избытком 20%-ного р-ра Br_2, через ~ 12 час. при ~ 20° удаляют р-ритель, получают пасту; ДФНГ, т. пл. 90°, которая при нитровании конц. HNO_3 в присутствии H_2SO_4 при ~ 20° дает 2-бром-4,6-динитро-*м*-крезол (III). 1 *г* II нагревают с 20 *мл* конц. HNO_3 (30 мин., ~ 100°, после разбавления извлекают CS_2), получают (нерастворимый осадок) 5,5′-динитро-II (IV), т. пл. 150—151° (из CH_3COOH); ДНФГ, т. пл. 137—138° (из CH_3COOH). 1 *г* II или IV нитруют смесью 20 *мл* H_2SO_4 и 15 *мл* HNO_3, оставляют на 12 час. при ~ 20° и получают 2-метил-3,5-динитро-4-оксиацетофенон, т. пл. 103—104° (из CH_3-COOH); ДНФГ, т. пл. 120—121°. 0,5 *г* II в 20 *мл* CH_3-COOH бромируют 5%-ным р-ром Br_2 в CH_3COOH (несколько минут при 100°, затем ~ 12 час. при ~20°) и получают 5,5′-дибром-II, т. пл. 190—191° (из CH_3-COOH); ДНФГ, т. пл. 130° (разл.; из CH_3COOH). При нитровании 0,05 *г* дибром-II смесью 15 *мл* HNO_3 и 20 *мл* H_2SO_4 при ~ 20° получают III. Часть VIII см. РЖХим, 1957, 66083 Т. Амбруш

4559. Взаимодействие хлористого тионила с ароматическими оксикетонами и их производными в присутствии мелкораздробленной меди. Часть X. Получение 3,3′-дибензоил-2,6,2′,6′- и -4,6,4′,6′-тетраоксидифениловых тиоэфиров и их производных. Далви, Джадхав (Interaction of thionyl chloride and aro-

matic hydroxy ketones and their derivatives in presence of finely divided copper. Part X. Preparation of 3 : 3′-dibenzoyl-2 : 6-2′ : 6′- and-4 : 6-4′ : 6′-tetrahydroxydiphenyl thioethers and their derivatives. D a l v i V. J., J a d h a v G. V.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 11, 807—811 (англ.)

Продолжая ранее начатые работы (см. часть VIII, РЖХим, 1957, 66083), действием $SOCl_2$ (**I**) на 2,4-$(HO)_2$-$C_6H_3COC_6H_5$ (**II**) в присутствии мелкораздробленной Cu в $CHCl_3$ получают (3-C_6H_5CO-2,6-$(HO)_2C_6H_2)_2S$ (**III**) и (3-C_6H_5CO-4,6-$(HO)_2C_6H_2)_2S$ (**IV**); образование **III** при действии S_2Cl_2 на **II**, а **IV** — из **II** р-цией с SCl_2 подтверждает предположение (Hirwe и др., J. Amer. Chem. Soc., 1935, 57, 101) о том, что при действии **I** + Cu промежуточно образуются S_2Cl_2 и SCl_2. Бромирование **III** и **IV** в CH_3COOH приводит к (3-C_6H_5CO-5-Br-2,6-$(HO)_2C_6H)_2S$ (**V**) и (3-C_6H_5CO-5-Br-4,6-$(HO)_2$-$C_6H)_2S$ (**VI**) соответственно. **V** и **VI** при нитровании дают 2,4-$(HO)_2$-3-Br-5-$NO_2C_6HCOC_6H_5$ (**VII**), что свидетельствует о миграции атома Br при нитровании **V**. **VII** образуется также при действии HNO_3 на 2,4-$(HO)_2$-5-Br-$C_6H_2COC_6H_5$ (**VIII**) и при бромировании 2,4-$(HO)_2$-5-$NO_2C_6H_2COC_6H_5$ (**IX**); бромирование **III** и **IV** избытком Br_2 при ~ 100° приводит к 2,4-$(HO)_2$-3,5-Br_2C_6H-COC_6H_5 (**X**). Строение **III**, а следовательно и **IV**, установлено тем, что **III** образуется из **VIII** при действии SCl_2 в эфире (0°, затем ~20° 1 час.). Действие **I** и Cu на 2-HO-4-$CH_3OC_6H_3COC_6H_5$ (**XI**) приводит только к одному (3-C_6H_5CO-4-HO-6-$CH_3OC_6H_2)_2S$ (**XII**), получаемого также при метилировании **IV**. К охлаждаемой суспензии 13 *г* **II**, 6 *г* Cu-порошка и 100 *мл* $CHCl_3$ за 30 мин. прибавляют 9 *мл* **I**, через 36 час. (~20°) осадок промывают $CHCl_3$, остаток после удаления $CHCl_3$ ~20°) промывают петр. эфиром (**XIII**), C_6H_6 и спиртом, получают **III**, выход 1 *г*, т. пл. 246—247°; тетраацетильное производное (ТА), т. пл. 121—122° (из водн. сп.); динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 210—211° (разл.; из CH_3COOH). Не растворенный в $CHCl_3$ осадок кипятят с разб. HCl (удаление Cu_2Cl_2), получают **IV**, выход 5 *г*, т. пл. 236—237° (из CH_3COOH); ТА, т. пл. 146—147° (из водн. сп.); ДНФГ, т. пл. 284—285° (разл.). К 2 *г* **II** в 40 *мл* эфира при ~0° прибавляют 2 *мл* S_2Cl_2, через 1 час (~0°) удаляют эфир (~20°), кипятят с водой, экстрагируют спиртом, из экстракта упариванием выделяют 1 *г* **III**. 1 *г* SCl_2 прибавляют к хорошо охлаждаемому р-ру 2 *г* **II** в 40 *мл* абс. эфира, через 1 час (~20°) удаляют эфир (~20°), остаток обрабатывают **XIII**, затем C_6H_6, выход **IV** 0,5 *г*. К 0,9 *г* **III** в 10 *мл* CH_3COOH постепенно прибавляют 3,2 *мл* 20%-ного (вес/объем) р-ра Br_2 в CH_3COOH, получают **V**, т. пл. 220—221° (из CH_3COOH). Аналогично из **IV** получают **VI**, т. пл. 198—199° (из CH_3COOH). 5 *мл* HNO_3 (*d* 1,4) постепенно прибавляют (~0°) к 1 *г* **V** в 10 *мл* CH_3COOH, спустя 1 час (~20°) выливают на лед, получают **VII**, т. пл. 208—209°. **VII** получают так же из **VI**. 7 *мл* 10%-ного (вес/объем) р-ра Br_2 в CH_3-COOH прибавляют к горячему р-ру 1 *г* **IX** в 10 *мл* CH_3COOH, через 2 часа (~20°) получают **VII**. 15 *мл* 20%-ного (вес/объем) Br_2 в CH_3COOH прибавляют к 4,3 *г* **II** в 5 *мл* CH_3COOH, через ~12 час (~20°) разбавляют водой, получают **VIII**, т. пл. 148—149° (из водн. сп.). 0,5 *г* **III** в 5 *мл* CH_3COOH и 1 *мл* Br_2 в 25 *мл* CH_3COOH нагревают 4 часа при ~100°, разбавляют водой, получают **X**, т. пл. 150—151 (из водн. сп.). **X** получают также при действии 2,5 *мл* Br_2 в 25 *мл* CH_3COOH на 2 *г* **II** в 5 *мл* CH_3COOH ~12 час. при ~20°. Р-цией **I** и Cu с 4,5 *г* **XI** (аналогично **III**, остаток от выпаривания $CHCl_3$ с водой, промывают **XIII**) получают 2 *г* **XII**, т. пл. 182—183° (из сп.). **XII** получают также р-цией 0,5 *г* **IV**. 0,25 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ (**XIV**), 1 *г* K_2CO_3 в ацетоне (кипячение 10 час.), или действием S_2Cl_2 или SCl_2 на 4 *г* 2-HO-4-$CH_3OC_6H_3COC_6H_5$ в условиях получения **III** из **II**, выход 1 *г*. Аналогично **XII**, метилированием **III** синтезируют (3-C_6H_5CO-2-HO-6-$CH_3OC_6H_2)_2S$, т. пл. 181—182°. При действии на **III** или **IV** большего кол-ва **XIV** получают (3-C_6H_5CO-2,6-$(CH_3O)_2C_6H_2)_2S$, т. пл. 159—160°, и (3-C_6H_5CO-4,6-$(CH_3O)_2C_6H_2)_2S$, т. пл. 148—149°. 5 *мл* HNO_3 (*d* 1,4) постепенно прибавляют к 1 *г* **IV** в 10 *мл* CH_3COOH, через 1 час разбавляют льдом, получают **IX**, т. пл. 144—145° (из сп.).

В. Скородумов

4560. Взаимодействие ароматических оксикетонов с хлористым тионилом в присутствии мелкораздробленной меди. Часть XI. Получение 2,2′диокси-3,3′-диацетил- и -3,3′-дипропионил-5,5′-диметилдифенилсульфидов и 2,2′-диокси-3,3′диметил-5,5′-диацетилдифенилсульфида. К у л к а р н и, Д ж а х а в (Interaction of aromatic hydroxy ketones and thionyl chloride in presence of finely divided copper. Part XI. Preparation of 2 : 2′-dihydroxy 3 : 3′-diacetyl-and-3 : 3′-dipropionyl-5 : 5′-dimethyldiphenyl sulphides and 2 : 2′-dihydroxy-3 : 3′-dimethyl-5 : 5′-diacetyldiphenyl sulphide. K u l k a r n i V. G., J a d h a v G. V.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 11, 818—820 (англ.)

При обработке 2-окси-5-метилацетофенона (**I**), 2-окси-5-метилпропиофенона (**II**) и 3-метил-4-оксиацетофенона (**III**) $SOCl_2$ в присутствии Cu или S_2Cl_2 или SCl_2 получаются соответственно 2,2′-диокси-3,3′-диацетил-5,5′-диметилдифенилсульфид (**IV**), 2,2′-диокси-3,3′-дипропионил-5,5′диметилдифенилсульфид (**V**) и 2,2′-диокси-3,3′-диметил-5,5′-диацетилдифенилсульфид (**VI**). Строение **IV**—**VI** доказано деструктивным нитрованием, причем получены соответственно 2-окси-3-нитро-5-метилацетофенон (**VII**), 2,6-динитро-*п*-крезол (**VIII**) и 4,6-динитро-*о*-крезол (**IX**). 2 *г* Cu-порошка прибавляют в течение 2 час. к смеси 2 *г* **I** и 3 *мл* $SoCl_2$, оставляют на 12 час., разбавляют сухим C_6H_6, фильтруют отгоняют р-ритель, отгоняют примеси с паром и получают 0,5 *г* **IV**, т. пл. 100° (разл.; из бзл.); диацетильное производное, т. пл. 77—78° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 175—176° (из CH_3COOH). 2 *г* Cu прибавляют к смеси 3 *мл* **II** и 5 мл $SoCl_2$, кипятят 3 часа, извлекают $CHCl_3$ и полученную после отгонки $CHCl_3$ пасту обрабатывают спиртом, получают 2 *г* **V**, т. пл. 110° (из бзл.); диацетильное производное, т. пл. 101—102° (из бзл.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 200—201° (из $CHCl_3$). 1 *г* Cu за 1 час прибавляют к 2 *г* **III** и 3 *мл* $SOCl_2$. На следующий день извлекают эфиром и полученый продукт кипятят с водой, получают 0,8 *г* **VI**, т. пл. 98—99° (разл.; из сп.); диацетильное производное, т. пл. 112° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 158—159° (из CH_3COOH). 2 *г* **I** в 2 *мл* S_2Cl_2 или SCl_2 оставляют на 12 час., выход **IV** 1 *г*. Аналогично получают **VI** и **V** (кипячение 3 часа), выход 0,5 *г* (из 3 *мл* **II**). 1 *г* **IV** и 20 *мл* конц. HNO_3 нагревают на кипящей водяной бане 1 час, получают **VII**, т. пл. 130—131° (из сп.). Оставляют на 12 час. смесь 1 *г* **V**, 20 *мл* конц. H_2SO_4 и 15 *мл* конц. HNO_3 и получают **VIII**, т. пл. 80—81°. Аналогично получают **IX** (но сначала нагревают 1 час при 100°), т. пл. 86—87°.

В. Беликов

4561. Синтетические спазмолитические средства. XIV. Две новые парасимпатолитические и спазмолитические высокоактивные сульфониевые соли. П р о т и в а, А д л е р о в а (Synthetische Spasmolytica. XIV. Zwei neue parasympatholytisch und spasmolytisch hoch wirksame Sulfoniumsalze. P r o t i v a M., A d l e r o v a E.), Сб чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 3, 1066—1068 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 47916.

4562. Алкилирование ароматического ядра эфирами сульфоновых кислот. Н е н и ц е с к у, И о а н, Т е о д о р е с к у (Über die Alkylierung des aromatischen Kerns mit Sulfonsäureestern. N e n i t z e s c u C o s t i n

D., Ioan Viorica, Teodorescu Lucian), Chem. Ber., 1957, 90, № 4, 585—592 (нем.)

Бензолсульфонаты (БС) вторичных и первичных спиртов алкилируют C_6H_6 в присутствии $C_6H_5SO_3H$, причем р-ция имеет автокаталитич. характер. Для первичных спиртов требуется большой избыток C_6H_5-SO_3H (~10 молей/моль). Конденсация БС (+)-бутанола-2 с C_6H_6 приводит к неактивному *втор*-бутилбензолу (I). Параллельно основной р-ции идет образование олефинов, которые также принимают участие в образовании алкилбензолов. Однако последняя р-ция идет через образование исходных БС в результате имеющего место равновесия в системе БС $\rightleftarrows C_6H_5SO_3H$ + + олефин. Степень диссоциации БС циклогексанола (II) в $C_2H_4Cl_2$ при 50° достигает 8%. 0,12 моля спирта и 0,1 моля $C_6H_5SO_2Cl$ обрабатывают при −5° 0,12 моля NC_5H_5, после стояния 12 час. в холодильнике разбавляют водой и извлекают эфиром БС. Таким образом получены БС (указаны радикал, выход в %, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С): изопропил (**III**), 80, не перегоняется; (±)-бутил-2 (**IV**), 78, то же; (±)-октил-2 (**V**), 70, то же; циклопентил (**VI**), 85, то же; **II**, 98, 43—44 (из эф.-петр. эф.); метил (**VII**), 85, 115/4; этил (**VIII**), 75, 160/18; *н*-пропил (**IX**), 75, 153—154/9; *н*-бутил (**X**), 65, 147—148/4; (+)-бутил-2 (**XI**), —, d_4^{21} 1,1290, $[\alpha]^{21}D$ +15,18°. 0,25 моля **III** и 0,0125 моля $C_6H_5SO_3H$ в 250 *мл* C_6H_6 кипятят 7 час., собирая выделяющийся газ. Получают пропилен, выход 55%, и изопропилбензол (**XII**), выход 43%. Аналогично **III** реагирует с $C_6H_5CH_3$, давая метилизопропилбензол, выход 50%, т. кип. 175—180°, и с $C_6H_5OCH_3$, давая изопропиланизол, выход 40%, т. кип. 95—100°/20 *мм*. **IV** и **XI** дают **I**, выход 50 и 48%. 1 *M* р-р **V** в C_6H_6 в присутствии 0,1 *M* $C_6H_5SO_3H$ через 19 час. кипячения дают октилбензол с выходом 62%, т. кип. 119—120°/15 *мм*. Превращение **VI** (1 *M* р-р в C_6H_5, 72°, 6 час.) достигает 48%. В случае **II** (60°, 20 час.) ~30%. Для первичных спиртов приведены БС, время кипячения в часах, процент превращения БС: **VII**, 50, 0; **VIII**, 64, 16,5; **IX**, 80, 95; **X**, 50, 97,9. Продукт алкилирования C_6H_6 **IX** содержит 95% **XII**.

В. Беликов

4563. Диарил-2,2′-дисульфокислоты и родственные соединения. Часть II. Оптическая устойчивость циклического 2,2′-тиолсульфоната. Армарего, Тернер (Diaryl-2 : 2′-disulphonic acids and related compounds. Part II. The optical stability of a cyclic 2 : 2′-thiolsulphonate. Armarego W. L. F., Turner E. E.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3668—3673 (англ.)

Из 2,4-ксилидина (**I**), через его сульфокислоту и ее диазопроизводное (**II**), получен фениловый эфир 2-бром-(**III**) и 2-йод-(**IV**)-3,5-диметилбензолсульфокислоты (к-ты **IIIa**, **IVa**). Нагреванием **III** или **IV** с Cu синтезирован дифениловый эфир (**V**) 4,6,4′,6′-тетраметилдифенилсульфокислоты-2,2′ (**VI**). Гидролизом **V** получены Na- и Ba-соли **VI**. Из Na-соли **VI** получен дихлорангидрид **VI** (**VII**). Показано, что **VII** нельзя восстановить до 4,6,4′,6′-тетраметилдифенилдитиола-2,2′ (**VIII**) и следовательно нельзя получить циклич. 4,6,4′,6′-тетраметилдифенилсульфид-2,2′ (**IX**). Найдено, что восстановление **VII** щел. Na_2SO_3 или с помощью Zn и конц. HCl приводит к циклич. 4,6,4′,6′-тетраметилдифенилтиолсульфонату-2,2′ (**X**). При восстановлении **X** с помощью лед. CH_3COOH получено немного **VIII**, окислившегося при попытке его очистить. При действии $LiAlH_4$ на **X** получена 2′-меркапто-4,6,4′,6′-тетраметилдифенилсульфиновая-2 к-та, при метилировании которой в щел. среде выделен метил-(2′-метилтио-4,6,4′,6′-тетраметилдифенилил-2)-сульфон, т. пл. 146—147° (из C_4H_9OH). Из Na-соли **VI** и хлоргидрата стрихнина (**XI**) получены соли (+)-**XI**·(—)-**VI** и (+)-**XI**·(+)-**VI**; из которых выделены Na-соли (+)-**VI** и (—)-**VI**. Из оптически активных (АО) Na-солей получены (—)-**VII** и (+)-**VII**, а из них ОА 4,6,4′,6′-тетраметилдифенилдисульфанилиды-2,2′ [(—)-**XII**, (+)-**XII**]. Восстановлением ОА **VII** получены (+)-**X** и (—)-**X**. Найдено, что синтезированные ОА в-ва не рацемизуются в следующих условиях: Na-соли **VI** в водн. р-рах при 180—200°, 26 час.; **VII** в вакууме при 170—175°, 0,5 часа; **XII** при кипячении в *м*-нитротолуоле 1,5 часа. Показано, что (—)-**X** в кипящем $C_6H_5C_2H_5$ имеет полупериод рацемизации (ППР) 24 мин., т. е. вдвое больше, чем 9,10-дигидро-3,4,5,6-дибензофенантрен. ППР для (—)-**X** в кипящем толуоле равен 291 ± 2 мин. Вычислена энергия активации 31 *ккал/моль*. **I** сульфируют и диазотируют по известной методике (Ber., 1912, **32**, 3747) с выходом 68%. **II** нагревают с 48%-ной HBr, выделяют безводн. соль **IIIa** и обрабатывают ее PCl_5. Из 56 *г* полученного хлорангидрида **IIIa** (**XIII**) и 40 *г* фенола в 100 *мл* пиридина (100°, 0,5 часа) синтезируют **III**, выход 71%, т. пл. 96—97° (из сп.). Из 2,3 *г* 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3OH$ в 35 *мл* $CHCl_3$ и 7 *г* **XIII** в 2,2 *мл* пиридина (кипячение 2 часа) получают 2,4-динитрофениловый эфир **IIIa**, выход 19%, т. пл. 147—148° (из сп.). 30 *г* **III** нагревают (240—260°), прибавляют 60 *г* Cu-порошка (т-ра не выше 280°) и выделяют **V**, выход 39%, т. пл. 180—181° (из лед. CH_3COOH). 160 *г* **II** прибавляют к р-ру 160 *г* KJ в 800 *мл* 25%-ной H_2SO_4, нагревают (~100°) и получают **IVa**, выход 231 *г*. 156 *г* **IVa** обрабатывают на холоду 156 *г* PCl_5 (1 час) и выделяют хлорангидрид **IVa** (**XIV**), выход 66%, т. пл. 86—87° (из петр. эф.). Действием конц. водн. р-ра NH_3 на **XIV** получен соответствующий амид. Из 265 *г* **XIV**, фенола и Na_2CO_3 (100°) получают **IV**, выход 94%, т. пл. 105—106° (из сп.). Нагреванием 129 *г* **IV** с 100 *г* Cu-порошка (170—180°) получают **V**, выход 80%. 5,9 *г* **XIV** в 60 *мл* лед. CH_3COOH обрабатывают 50 *мл* 55%-ной HJ (1 час), выливают смесь в насыщ. водн. р-р $NaHSO_3$ и выделяют ди-(2-йод-3,5-диметилфенил)-дисульфид, выход 85%, т. пл. 160—161° (из лед. CH_3COOH). 16,7 *г* **V** в 160 *мл* C_4H_9OH гидролизуют кипячением с C_4H_9ONa (3 *г* Na в 100 *мл* C_4H_9OH), отгоняют C_4H_9OH до объема 75 *мл*, прибавляют 200 *мл* воды, кипятят, подкисляют HCl, экстрагируют фенол эфиром, нейтрализуют 10%-ной NaOH, упаривают до 50 *мл* и получают Na-соль **VI**, выход 88%. Из Na-соли получают Ba-соль. Из 31 *г* Na-соли **VI** и 32 *г* PCl_5 (100°, 10 мин.) получают **VII**, выход 77%, т. пл. 164° (из лед. CH_3COOH). Из **VII** с с фенолом в пиридине получают соответствующий дифениловый эфир, выход 31%, т. пл. 181°, а с анилином — **XII**, выход 37%, т. пл. 208—209° (из сп.). 7,8 *г* **VII** встряхивают при 100° с 250 *мл* 30%-ного водн. р-ра Na_2SO_3 и 20 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, через 8—10 час. прибавляют избыток 2 н. H_2SO_4, нагревают (~100°) и выделяют **X**, выход 4,2 *г*, т. пл. 177—178° (из лед. CH_3COOH). К р-ру 4 *г* **VII** в 50 *мл* горячего спирта прибавляют 5 *г* Zn-пыли и (10—20°) 20 *мл* конц. HCl, нагревают (100°, 10 мин.) и получают 2 *г* **X**; избыток Zn и HCl приводит к полимеризации. Восстановление **VII** с помощью лед. CH_3COOH-HJ тоже приводит к образованию полимера. 0,5 *г* **X** в 10 *мл* лед. CH_3COOH восстанавливают (5 мин.) с помощью 10 *мл* 55%-ной HJ до **VIII**, т. пл. 138—139° (из лед. CH_3COOH), который быстро окисляется на воздухе. 41,4 *г* Na-соли **VI** в 400 *мл* воды прибавляют к горячему р-ру 66,88 *г* **XI** в 2 *л* воды и 7,3 *г* конц. HCl и через 12 час. отфильтровывают (+)-**XI**·(—)-**VI**, выход 25 *г*, т. пл. 340° (разл.; из CH_3OH) (здесь и далее $[\alpha]_{5461} = [\alpha]_А$ и $[\alpha]_{5791} = [\alpha]_Б$), $[\alpha]_А^{19,2}$ — 100° (± 0,5°, как и в следующих примерах), $[\alpha]_Б^{19,2}$ —96° (*c* 1,031; хлф; *l* везде 2).

(+)-XI·(+)-VI выделяют в виде масла при упаривании маточного р-ра; соль закристаллизовывается при высушивании в вакууме, выход 25 *г*, т. пл. 270° (разл.), $[\alpha]_A^{18,2}$ —70,5°, $[\alpha]_Б^{18,2}$ —61° (*c* 1,0905; хлф.). Р-р 22 *г* соли (+)-XI·(—)-VI в $CHCl_3$ экстрагируют 400 *мл* 10%-ного водн. р-ра NaOH, щел. вытяжки промывают $CHCl_3$, нейтрализуют конц. HCl, упаривают (вакуум, ~100°), остаток высушивают (120—130°, 2 часа) и абс. спиртом извлекают Na-соль (—)-VI, выход 8,5 *г*, $[\alpha]_A^{18}$ —39°, $[\alpha]_Б^{20}$ —35° (*c* 1,1015; вода), $[\alpha]_A^{18}$ +9,5°, $[\alpha]_Б^{20}$ +8° (*c* 0,968; абс. сп.); из маточного р-ра получают еще 3 *г* соли. Таким же способом из (+)-XI·(+)-VI получают Na-соль (+)-VI, $[\alpha]_{3461}^{20}$ + + 40,5°, $[\alpha]_Б^{20}$ + 35° (*c* 1,087; вода), $[\alpha]_A^{18}$ — 9,5°, $[\alpha]_Б^{18}$ — 9° (*c* 0,968; абс. сп.). Из 6 *г* Na-соли (—)-VI и 6 *г* PCl_5 получают (—)-VII, выход 2,7 *г*, т. пл. 165° (из лед. CH_3COOH), $[\alpha]_A^{20}$ — 94,5°, $[\alpha]_Б^{20}$ — 83,5° (*c* 1,03; хлф.). Из Na-соли (+)-V1 получают (+)-VII, т. пл. 165°, $[\alpha]_A^{20}$ + 95°, $[\alpha]_Б^{20}$ + 83,5° (*c* 1,0415; хлф.). (—)-VII нагревают (0,5 часа, 100°) с анилином и выделяют (+)-XII, т. пл. 218—219°, $[\alpha]_A^{22}$ + 238° (± 1°, как и в следующих примерах) (*c* 0,4220; хлф.). (—)-XII, т. пл. 218—219°, $[\alpha]_A^{22}$ — 237° (*c* 0,4250; хлф.). 1,8 *г* (—)-VII восстанавливают щел. р-ром Na_2SO_3 (3 часа) до (+)-X, выход 0,7 *г*, т. пл. 178—178,5°, $[\alpha]_A^{20}$ + 253°, $[\alpha]_Б^{20}$ + 188° (*c* 0,5705; хлф.). Из 1,7 *г* (+)-VII получают (—)-X, выход 0,7 *г*, т. пл. 178—178,5°, $[\alpha]_A^{20}$ — 252°, $[\alpha]_Б^{20}$ — 190° (*c* 0,5385; хлф.). Часть I см. РЖХим, 1957, 8036. Н. Волькенау

4564. Ацилирование арилсульфамидов и N,N-дихлорарилсульфамидов ангидридами кислот жирного ряда. Кретов А. Е., Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 3, 344—347

При ацилировании $ArSO_2NH_2$ (I) (где всюду **а** Ar = C_6H_5, **б** Ar = *n*-$CH_3C_6H_4$, **в** Ar = *n*-ClC_6H_4 и **г** Ar = = β-$C_{10}H_7$) в присутствии $AlCl_3$ действием $(CH_3CO)_2O$ (II) сперва образуется комплекс I·$AlCl_3$ (III), а затем с выделением 2 HCl смешанная соль $ArSO_2N(COCH_3)$-$Al(Cl)OOCCH_3$ (IV), которая разлагается водой или спиртом до $ArSO_2NHCOCH_3$ (V). Ацилирование $C_6H_5SO_2NCl_2$ (VI) проводят в р-ре способного хлорироваться ароматич. углеводорода; первая стадия р-ции, по-видимому, идет по схеме: $2C_6H_6 \cdot AlCl_3$ + VI → → $2C_6H_5Cl$ + $C_6H_5SO_2NH_2 \cdot HCl \cdot AlCl_3$ (VII). 0,025 моля I в 50 *мл* C_6H_6 (или C_6H_5Cl) смешивают (~20°) с 0,025 моля $AlCl_3$, нагревают 30 мин. при 40—50°, добавляют 0,025 моля II в 20 *мл* C_6H_6 и нагревают при ~ 100° еще 1—2 часа, охлаждают, разлагают водой (под конец при 40—50°) и отфильтровывают V (приведены в-во, выход в % и т. пл. в °C): Va, 71, 123—125; Vб, 85, 137—138; Vв, 84, 191—192; Vг, 81, 145—146. IIIб получен нагреванием до образования прозрачного р-ра 0,025 моля $AlCl_3$ с 0,025 моля Iб в 140 *мл* C_6H_6 с последующей отгонкой C_6H_6 в вакууме до постоянного веса. К IIIб, полученному в р-ре C_6H_6 (из 0,1 моля Iб), добавляют по каплям 0,1 моля II в 25 *мл* C_6H_6 и кипятят до выделения 2 молей HCl, после отгонки в вакууме р-рителя получают IVб. Аналогично получают IVa. Гидролиз IV водой в присутствии H_2SO_4 дает I. При действии C_3H_7COOH на IVa (нагревание 6 час.) идет р-ция переацилирования и образуется $C_6H_5SO_2$-$NHCOC_3H_7$ (VIII). К 0,1 моля VI, $AlCl_3$ и $(C_3H_7CO)_2O$ (IX) в C_6H_6 за 30 мин. добавляют еще 0,1 моля IX в 35 *мл* C_6H_6, через 1,5 часа (под конец 70°) отгоняют C_6H_6 и получают соль $C_6H_5SO_2N(COC_3H_7)Al(Cl)OOCC_3H_7$, гидролиз которой дал VIII. К 0,05 моля $AlCl_3$ в 40 *мл* C_6H_6 добавляют по каплям (охлаждение) 0,05 моля VI, через 2 часа отгоняют в вакууме C_6H_6, C_6H_5Cl и получают VII с почти колич. выходом. Г. Крюкова

4565. Стереоспецифичность при реакциях образования 2,3-диалкилинданонов. I. Синтез 3-метил-2-этилинданонов. Гранже, Корбье, Вина, Но (Stéréospécificité dans les réactions de formation de dialkyl-2-3 indanones. I. Synthèse des méthyl-3 éthyl-2 indanones (1-er mémoire). Granger Robert, Corbier Monique, m-lle, Vinas Jacques, Nau Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 6, 810—814 (франц.)

При конденсации хлорангидрида 2-этилкротоновой к-ты (I) с C_6H_6, циклизации хлорангидрида (II) 2-этил-3-фенилмасляной к-ты (III) в присутствии Al_2O_3 или этилировании 3-метилинданона (IV) образуется только один, по-видимому, *транс*-изомер 3-метил-2-этилинданона (V); образование незначит. кол-ва другого в-ва (VI), возможно являющегося *цис*-изомером V, наблюдается только при нагревании неочищ. через II с полифосфорной к-той (VII) III, очищ. III в этих условиях также дает с 92%-ным выходом только V. III синтезирован конденсацией 1-фенил-1-бромэтана (VIII) с натрмалоновым эфиром (IX) в этиловый эфир 2-этил-3-фенил-2-карбэтоксимасляной к-ты (X), гидролизованный и декарбоксилированный в III. При попытке выделения III из р-ра ее амида (IIIa) в конц. H_2SO_4 действием $NaNO_2$ получена 2-этил-3-(*n*-нитрофенил)-масляная к-та (XI); такое же превращение испытывает в аналогичных условиях амид 3-фенилпропионовой к-ты (XII); в 50%-ной H_2SO_4 XII деамидируется без нитрования, в отличие от IIIa, неизменяющегося в этих условиях. Смесь 1 моля C_6H_6, 0,1 моля I и 0,2 моля $AlCl_3$ кипятят 2,5 часа и после разложения перегоняют V, т. кип. 139—140°/18 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 145° (из сп.). К 0,44 моля IX в 0,4 *л* спирта приливают по каплям 0,44 моля VIII в 80 *мл* спирта, кипятят 2 часа, отгоняют спирт, остаток смешивают с водой и извлекают эфиром X, выход 82%, т. кип. 135°/0,5 *мм*. 100 *г* X и 150 *мл* 40%-ного р-ра K_2OH в CH_3OH кипятят 15 час., продукт гидролиза кипятят 15 час. с 10-кратным объемом конц. HCl и извлекают эфиром III, выход 82%, т. кип. 130°/1 *мм*, и этиловый эфир III, выход 13 *г*, который вновь гидролизуют и получают III, выход 10 *г*, т. пл. 30—35°. 27 *г* III в 75 *мл* C_6H_6, 75 *мл* $SOCl_2$ и несколько капель C_5H_5N кипятят 2 часа и выделяют II, выход 95%, т. кип. 94°/1 *мм*. 0,025 моля II в 50 *мл* CS_2 и 4,5 *г* $AlCl_3$ кипятят 4 часа и выделяют V, выход 90%. 10 *г* неочищ. III и 100 *г* VII нагревают 30 мин. при 135°, выливают на лед, продукт извлекают эфиром, превращают в ДНФГ и кристаллизацией из $CHCl_3/CH_3OH$ выделяют ДНФГ V и ДНФГ VI, т. пл. 215°. Кипятят смесь 0,017 моля IV, 0,022 моля $NaNO_2$ и 25 *мл* эфира, заменяют эфир 30 *мл* C_6H_6, добавляют 0,025 моля C_2H_5Br, нагревают 4 часа при 150—160°, вымывают водой NaBr и отгоняют V или к 0,069 моля IV в 50 *мл* *трет*-бутилового спирта (XIII) приливают по каплям в N_2 р-р 0,069 моля *трет*-бутилата K в XIII, постепенно добавляют 0,069 моля C_2H_5J в XIII, размешивают 5 час. при 20°, отгоняют XIII, кипятят с водой и извлекают эфиром V. К р-ру 5,2 ммоля IIIa, т. пл. 135°, в 16 *мл* конц. H_2SO_4 постепенно приливают при 0° 0,05 моля $NaNO_2$ в 16 *мл* воды, размешивают 15 мин. при 20°, нагревают 5 мин. при 100°, разбавляют водой и извлекают эфиром XI, т. пл. 176—178° (из бал.-петр. эф.). Д. Витковский

4566. Стереоспецифичность при реакциях образования 2,3-диалкилинданонов. II. Синтез 5-окси- (или 5-метокси)-3-метил-2-этилинданонов. Гранже, Корбье, Вина, Но (Stéréospécificité dans les réactions de formation de dialkyl-2-3 indanones. II. Synthèse des hydroxy-5 (ou méthoxy-5) méthyl-3 éthyl-2 indanones (2e mémoire). Granger Robert, Corbier Monique, m-lle, Vinas Jacques, Nau

Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 6, 815—819 (франц.)

При конденсации хлорангидрида 2-этилкротоновой к-ты (I) с фенолом или анизолом в присутствии $AlCl_3$ или при этилировании 5-метокси-3-метилинданона (II) C_2H_5Br и $NaNH_2$ так же, как и при аналогичных синтезах 3-метил-2-этилинданона (см. пред. реф.), образуются только *транс*-5-окси- (III) и 5-метокси- (IV)-3-метил-2-этилинданоны. При р-ции I с фенолом сначала колич. образуется фениловый эфир I (Ia), который при дальнейшем воздействии $AlCl_3$ изомеризуется в III, причем при избытке I наряду с III получается его эфир с I (IIIa). Синтез II осуществлен конденсацией хлорангидрида *м*-метоксибензойной к-ты (т. кип. 134—136°/20 *мм*, 160°/80 *мм*) с натрмалоновым эфиром в смеси с толуолом (кипячение 2 часа), декарбэтоксилированием продукта 6-часовым кипячением со смесью CH_3COOH и HCl в *м*-метоксиацетофенон (V), выход 80%, т. кип. 93°/4 *мм*, 121—122°/12 *мм*; динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 180—181° (из бзл.); конденсацией V с $BrCH_2COOC_2H_5$ (VI) в этиловый эфир 3-(*м*-метоксифенил)-3-оксимасляной к-ты (VII), дегидратированный в метиловый эфир (VIII) 3-(*м*-метоксифенил)-кротоновой к-ты (IX), гидрированный в этиловый эфир (X) 3-(*м*-метоксифенил)-масляной к-ты (XI), хлорангидрид которой циклизован нагреванием с $AlCl_3$ в II. 0,042 моля фенола, 0,084 моля I, 0,11 моля $AlCl_3$ и 40 *мл* нитробензола (XII) нагревают 3 часа при 90°, разлагают $AlCl_3$ разб. H_2SO_4, встряхивают с эфиром, вытяжку извлекают 10%-ным р-ром NaOH, который подкисляют и извлекают эфиром III, т. пл. 95° (из эф.-петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 218—220°; из 1-й эфирной вытяжки получают IIIa, т. кип. 200—205°/10 *мм*; применяя 0,042 моля $AlCl_3$ получают Ia, т. кип. 145°/23 *мм*, d_4^{25} 1,0185, и I. 0,053 моля фенола, 0,106 моля I, 0,137 моля $AlCl_3$ и 50 *мл* CS_2 кипятят 24 часа и выделяют Ia, IIIa и III. При 1-часовом кипячении 0,053 моля фенола, 0,053 моля I и 0,053 моля $AlCl_3$ в 50 *мл* CS_2 получают Ia, выход 90%. Смешивают 0,16 моля фенола и 0,16 моля I и через 1 час перегоняют Ia, выход колич. 0,053 моля Ia, 0,14 моля $AlCl_3$ и 0,1 *л* XII нагревают 3 часа при 100° и выделяют с хорошим выходом III. 0,046 моля анизола, 0,092 моля I, 0,012 моля $AlCl_3$ и 50 *мл* XII нагревают 3 часа при 90° и получают IV, т. кип. 180°/15 *мм*; ДНФГ, т. пл. 164—165° (из CH_3OH), и III. Метилируют III $(CH_3)_2SO_4$ и получают IV. 5,2 *г* Zn и 1/3 смеси 0,08 моля V, 0,084 моля VI, 50 *мл* C_6H_6 и 1 кристалла J_2 нагревают до кипения, постепенно приливают остальную часть смеси, добавляют разб. H_2SO_4, органич. слой перегоняют и получают VII, выход 53%, т. кип 175—180°/22 *мм*, 155°/5 *мм*. К 10 *г* VII в 80 *мл* C_6H_6 добавляют 5 *мл* $POCl_3$, кипятят 30 мин. и получают VIII, выход 85%, т. кип. 150—152°/5 *мм*, гидролизуемый в IX, т. пл. 101—102° [из бзл.-циклогексана (XIII)]; S-бензилизотиурониевая соль (БИТ), т. пл. 135—137° (из XIII). Гидрируют VIII в спирте над скелетным Ni и получают X, выход 100%, т. кип. 150—151°/5 *мм*, который гидролизуют водно-спирт. щелочью в XI; БИТ, т. пл. 157—159° (из бзл.-XIII). Кипятят 15 *г* XI и 25 *г* $SOCl_2$, приливают петр. эфир, отгоняют $SOCl_2$, добавляют 150 *мл* петр. эфира и 10 *г* $AlCl_3$, через 1 час кипятят 1 час при 35° и выделяют II, т. кип. 175—180°/23 *мм*; ДНФГ, т. пл. 234—235° (из бзл.-сп.), и 5-окси-3-метилинданон, т. пл. 145°; ДНФГ, т. пл. 257—259° (из сп.). Кипятят 2,5 *г* II в 25 *мл* эфира с 0,7 *г* $NaNH_2$, приливают 30 *мл* C_6H_6, отгоняют петр. эфир, добавляют 4 *г* C_2H_5Br, нагревают 3 часа при 100° и из органич. слоя выделяют IV. Д. Витковский

4567. Получение алкилнафталинов. Гилман, Браннен, Ингем (Preparation of alkylnaphthalenes. Gilman Henry, Brannen Cecil G., Ingham Robert K.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 6, 685—687 (англ.)

При действии *н*-C_4H_9Li (I) на 1-бромнафталин (II) получен 1-*н*-бутилнафталин (III). При карбоксилировании реакционной массы через 20 мин. после начала р-ции с выходом 90% получена 1-нафтойная к-та (IV). Это указывает на то, что взаимодействие I и II идет по схеме: $1\text{-}C_{10}H_7Br + C_4H_9Li \quad 1\text{-}C_{10}H_7Li + C_4H_9Br \rightarrow$ $\rightarrow 1\text{-}C_{10}H_7C_4H_9 + LiBr$. Аналогично при действии *н*-гексиллития (V) на II был получен 1-*н*-гексилнафталин (VI). При действии хлористого бензила (VII) на 1-нафтиллитий вместо ожидаемого 1-бензилнафталина был получен продукт, которому по аналогии с 1,1,2-трифенилэтаном (получаемым при действии C_6H_5Li на VII) приписано строение 1-нафтилфенилбензилметана (VIII). Получить VIII другими методами не удалось. К 0,49 моля II добавляют эфирный р-р 0,49 моля I, кипятят 36 час., гидролизуют водой, эфирный слой промывают разб. HCl, отгоняют эфир, остаток перегоняют и получают III, выход 79%, т. кип. 136—143°/3,5 *мм*, 287—288°/745 *мм*, $n^{20}D$ 1,5812, d_{20}^{20} 0,978. Если к реакционной массе добавить 20%-ный избыток C_4H_9Br, то при кипячении 24 часа получают III с выходом 87%. К 0,11 моля V в эфире добавляют 0,41 моля II и 20%-ный избыток $C_6H_{13}Br$, кипятят 5 дней, выливают в смесь сухого льда и эфира, щел. экстракцией извлекают IV, выход 4,2%, т. пл. 155—156°. Из эфирного р-ра перегонкой выделяют VI, выход 61%, $n^{20}D$ 1,5652, d_{20}^{20} 0,957. К 1 молю II при —5° добавляют 1 моль I в эфире, перемешивают 30 мин. и медленно прибавляют 1,5 моля VIII, выливают в воду, отделяют органич. слой, перегоняют и получают 33 *г* VIII, т. кип. 250—270°/3,5 *мм*, т. пл. 82—83° (из сп.). Л. Лукашина

4568. Синтезы и ультрафиолетовые спектры 1-(5- и 8-метил-1-нафтил)-1-циклопентенов и -1-циклогексенов. Клемм, Спрейг, Мак (Syntheses and ultraviolet spectra of 1-(5- and 8-methyl-1-naphthyl)-1-cyclopentenes and 1-cyclohexenes. Klemm L. H., Sprague J. W., Mak E. Y. K.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 2, 161—166 (англ.)

Синтезированы 1-(8-метилнафтил-1)-(I) и 1-(5-метилнафтил-1)-(II)-циклогексены и 1-(8-метилнафтил-1)-(III) и 1-(5-метилнафтил-1)-(IV)-циклопентены и изучены их УФ-спектры. I получен нитрованием 1-нитронафталина (V) в смесь 1,5-динитро-(VI) и 1,8-динитро-(VII)-нафталинов, разделенную кристаллизацией; каталитич. восстановлением VII в 1,8-диаминонафталин (VIII), превращенный (см. Fieser L. F., Seligman A. M., J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 136) через 8-бром-1-нафтиламин, выход 43—46%, т. пл. 86—88° и 1-бром-8-йоднафталин (IX), т. пл. 97—99°, в 1-бром-8-метилнафталин (X), выход 65%, т. пл. 74—76°, и конденсацией X по Гриньяру с циклогексаноном (XI); кроме того, I синтезирован через 1-(8-бромнафтил-1)-циклогексен (XII), полученный по Гриньяру из IX и XI. II получен бромированием V в 5-бром-1-нитронафталин (XIII), восстановленный Fe и CH_3COOH в 5-бром-1-нафтиламин (XIV), превращенный диазометодом в 5-бром-1-йоднафталин (XV), из которого через 1-бром-5-метилнафталин (XVI) синтезирован II. III и IV получены аналогично из X или XVI и циклопентанона (XVII). 0,5 *кг* V в 4,1 *кг* конц. H_2SO_4 нитруют (1,5—2 часа, 0—5°) смесь 0,2 *л* конц. HNO_3 и 0,8 *л* H_2SO_4, выливают на 16 *кг* льда, продукт кристаллизуют из ацетона и получают VI, выход 21%, т. пл. 215—216° (из пиридина); из маточного р-ра выделяют VII, выход 33%, т. пл. 171—172° (из бзл.). 100 *г* VII в 1 *л* спирта гидрируют при 1,7—4 *ат* над 2 *г* 30%-ного Pd/C, к р-ру приливают 250 *мл* конц. HCl и 250 *мл* эфира и отделяют хлоргидрат (ХГ) VIII, выход 89—94%, т. пл. 290° (разл.). К реактиву Гриньяра (РГ) (полученному из 0,05 моля X в 7 *мл* C_6H_6 и 30 *мл* эфира) приливают по каплям

при 0° 0,055 моля XI в 8 *мл* C_6H_6, выделенный обычным способом продукт превращают в комплексное соединение с тринитрофлуореноном (ТНФ), хроматографируют на Al_2O_3, перегоняют и получают I, выход 36%, т. кип. 108—109°/0,3 *мм*; пикрат, т. пл. 119—120° (из сп.), комплексное соединение с ТНФ, т. пл. 119—120°. К РГ (из 0,01 моля IX в 0,1 *г* эфира) приливают 0,11 моля XI в 20 *мл* C_6H_6, размешивают 10 час. при 20°, смешивают с избытком разб. CH_3COOH, продукт нагревают при 200° в атмосфере N_2, перегоняют и получают XII, выход 39%, т. пл. 55—56° (из CH_3OH). От смеси РГ, полученной из 0,052 моля XII в 30 *мл* эфира и 0,16 моля $(CH_3)_2SO_3$ в 60 *мл* C_6H_5, отгоняют 30 *мл* C_6H_6, остаток кипятят 18 час. и выделяют I, выход 50%. К смеси 2,89 моля V и 5—6 *г* Fe приливают (2—3 часа, 80—85°) 2,81 моля Br_2 и через 1 час отделяют XIII, выход 47%, т. пл. 121—122° (из ацетона). К взвеси 3 молей Fe в 1,25 *л* горячей воды приливают 5 *мл* CH_3COOH, затем постепенно добавляют 1 моль XIII, кипятят 1 час, продукт извлекают эфиром, отгоняют р-ритель, остаток кипятят с 3,3 *л* 0,33 н. HCl и из полученного XIV, т. пл. 225° (из разб. HCl), получают XIV, выход 53%, т. кип. 156—158°/1,4 *мм*, т. пл. 69,5—71° (из CCl_4-петр. эф.). К холодному р-ру 0,69 *г* XIV в 1,4 *л* CH_3COOH последовательно приливают при < 20° 37 *мл* конц. H_2SO_4, 0,77 моля $NaNO_2$ в 550 *мл* конц. HCl и 15 *г* мочевины, смесь выливают в р-р 1,02 моля KJ в 340 *мл* воды, нагревают 30 мин. при 90°, смешивают с р-ром 120 *г* $NaHSO_3$ в 6 *л* воды, продукт перегоняют при 1,5 *мм* и получают XV, выход 72%, т. пл. 119—120° (из ацетона). Продукт р-ции РГ (из 50 *г* XVI, т. пл. 63—64 *г* и 22 XI) дегидратируют HCOOH (см. Bachmann W. E., Koetrel M. C., J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 2204), перегоняют и получают II, выход 41%, т. кип. 153—154°/1,8 *мм*; пикрат, т. пл. 96—111° (из CH_3OH). Аналогично из XVI и XVII получают IV, выход 37%, т. кип. 134—140°/1,4 *мм*; комплексное соединение с ТНФ, т. пл. 103—119 (из CH_3COOH). Из 0,23 моля X в 0,3 *л* C_6H_6 и 0,1 *л* эфира и 0,45 моля XVII в 60 *мл* C_6H_6 получают карбинол, который дегидратируют в атмосфере N_2 (30 мин., 200°) в III, выход 30%, т. кип. 128—129°/0,6 *мм*; пикрат, т. пл. 99—100° (из абс. сп.). Д. Витковский

4569. Исследование в области виниларилoвых эфиров. Сообщение 5. Некоторые свойства винил-β-нафтилового эфира. Шостаковский М. Ф., Богданова А. В., Красильникова Г. К., Изв. АН СССР Отд. хим. н., 1957, № 3, 339—344

Реакцией β-нафтола (I) с C_2H_2 получен винил-β-нафтиловый эфир (II). Последний при действии HCl (газа) дает α-хлорэтил-β-нафтиловый эфир (III), при разложении которого получается, по-видимому, димер II (IV). При действии C_2H_5ONa или NH_3 на II образуются диалкиловый (V) и ди-β-нафтиловый (VI) ацетали и 4-метилдинафто-2′,1′; 2,3; 1″,2″; 5,6-пиран (VII). Образование этих соединений авторы объясняют симметризацией вначале образующегося смешанного алкил-β-нафтилового ацеталя в V и VI и последующей перегруппировкой VI в VII. Последний образуется также при действии фенола на II. 50 *г* I, 30 *мл* воды и 16,5 *г* KOH нагревают с C_2H_2 (начальное давл. 17—18 *ат*) при 184—188°. Перегонкой смеси с паром, а затем в вакууме получают II, выход 73%, т. кип. 114°/5 *мм*, 147°/22 *мм*, т. пл. 34°, $n^{20}D$ 1,6172, d_4^{20} 1,0612. В р-р 10 *г* II в эфире пропускают 5 час. при —7° ток сухого HCl. Испаряют р-ритель в токе N_2, выход III 96,3%, т. пл. 18—20° (разл.). 10 *г* III нагревают при 100° в вакууме в токе N_2, получают IV, выход 89%, т. пл. 196—197°. Эфирный р-р 5 *г* III и 5 *г* I насыщают сухим NH_3, выход VII 86%, т. пл. 173—174°. Пропусканием NH_3 через 8 *г* III и 6 *г* *н*-C_4H_9OH получают 69,2% бутилового ацеталя и 75,4% VII. К C_2H_5ONa (из 1,7 *г* Na) добавляют по каплям 15 *г* III. Из осадка выделяют IV, а из фильтрата диэтилацеталь и VII, выход 47,5%. К 10 *г* II и 5,8 *г* C_6H_5OH в C_6H_6 прибавляют 4 капли конц. HCl и через 5 час. при 50° получают VII, выход 82%. Взаимодействием I (Ж. общ. химии, 1950, 20, 615) с винилэтиловым, винилциклогексиловым и винилфениловым эфирами получены соответствующие ацетали (VIII а—в) (приведены VIII, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): **а**, 83, 168/11, 1,5762, 1,0369; **б** 62,3, 165/1, 1,5670, 1(0720; **в**, 74,2, 183/1, 1,6139, 1,1282. В. Б.

4570. Восстановление нафтолкарбоновых кислот. I. Получение 1-окси-2-нафтальдегида. Лаврищева Л. Н., Пржиялговская Н. М., Войткевич С. А., Белов В. Н., II. Синтез 2,3-тетралонкарбоновой кислоты и разложение ее до β-тетралона. Пржиялговская Н. М., Лаврищева Л. Н., Белов В. Н., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 5, 1264—1266, 1266—1269

I. Разработан метод непрямого электровосстановления (ЭВ) 1-окси-2-нафтойной к-ты (I) (в виде Na-соли комплексного соединения с H_3BO_3) в 1-окси-2-нафтальдегид (II). Выход II зависит от конц-ии I и от pH среды. ЭВ проводят в электролизере, в котором анодом является Ni, а катодом Hg, разделяющая прибор на две части: в одной происходит электролиз щелочи с образованием амальгамы Na, в другой восстановление I в II. К 10 *г* I, 8 *г* Na_2CO_3 в 500 *мл* воды и 20 *г* H_3BO_3 добавляют 8 *г* *n*-$CH_3C_6H_4NH_2$ и включают ток (20°, 5*а*). Для поддержания постоянной слабокислой р-ции периодически добавляется H_3BO_3 (~80 *г*); через 2 часа выключают ток, перемешивают еще 30 мин., отделяют шиффово основание и обрабатывают его 50 *мл* разб. H_2SO_4, отгоняя с паром II, выход 62%, т. пл. 55—56° (из сп.).

II. При восстановлении нафтол-2-карбоновой-3 к-ты (III) амальгамой Na (получаемой электролитически) в слабокислой среде в условиях, описанных в предыдущем сообщении, образуется не 1,2,3,4-тетрагидро-2-нафтальдегид (Weil H., Ber., 1911, **44**, 3058), а тетралон-3-карбоновая-2 к-та (IV), т. разл. 113° (из бзл.); выход IV сильно зависит от pH среды; при pH 6—7 (H_3BO_3) выход IV 60—65%. При pH 3—4 (HCl) или в отсутствие небольших кол-в H_3BO_3 восстановление не идет. При нагревании до 110—113° IV разлагается с выделением CO_2 и образованием β-тетралона, который лучше получать восстановлением III и последующей перегонкой с паром; выход 60% (с H_3BO_3), т. кип. 104—106°/4 *мм*, 89—90°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5598; оксим, т. пл. 88—88,2°; фенилгидразон, т. пл. 106—107° (из сп.), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 147—148° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 193—194° (из сп.). Г. Крюкова

4571. Синтез перекиси фталила и ее разложение в растворе. Расселл (The preparation of phthalyl peroxide and its decomposition in solution. Russell K. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 18, 4814—4815 (англ.)

Реакцией Na_2O_2 с фталилхлоридом получена перекись фталила (I) и изучен ее термический распад в толуоле, ксилоле, метилметакрилате (II) и стироле (III). Распад I лишь в незначительной степени инициирует полимеризацию II и III. М. В.

4572. Хиноны. Сообщение VI. Некоторые новые полиоксинафтохиноны. Гарден, Томсон (Quinones. Part VI. Some new polyhydroxynaphthaquinones. Garden J. E., Thomson R. H.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2483—2489 (англ.)

Синтезированы 5,6-диокси (I)-, 5,7-диокси (II)-, 2,3,5-триокси (III)- и 2,3,6-триокси (IV)-нафтохинон-1,4. При синтезе III и IV использован метод Щукиной, Виноградовой и Шемякина (Ж. общ. хим., 1951, 21, 1661), предложенный для получения 2,3-диоксинафтохинона-1,4. К р-ру 55 *г* $SnCl_2$ в 100 *мл* конц. HCl при

60° прибавляют 5,5 *г* 6-окси-5-нитронафтохинона-1,4, выпадающий при охлаждении хлоргидрат 5-амино-1,4,6-триоксинафталина, растворяют в 1050 *мл* воды, прибавляют р-р 12 *г* $FeCl_3$ в 350 *мл* воды и на следующий день отфильтровывают 5-амино-6-оксинафтохинон-1,4 (V), выход 48%, т. пл. 196—200° (из воды); диацетильное производное, т. пл. 187° (разл., из бзл.). Действием C_6H_5COCl на **V** в C_5H_5N получают 5-амино-6-бензоилоксинафтохинон-1,4, который при 35° в лед. CH_3COOH превращается в 5-бензамидо-6-оксинафтохинон-1,4, т. пл. 165—170° (разл.). 0,6 *г* 3,5,6-триоксинафтохинона-1,4 прибавляют к горячему р-ру 3 *г* $SnCl_2$ в 130 *мл* 5 н. HCl, кипятят 30 мин., теплый профильтрованный р-р обрабатывают $CHCl_3$, к водн. слою добавляют 20 *мл* 6 н. HCl, кипятят 30 мин., обрабатывают $CHCl_3$ и вновь повторяют операции: после отгонки $CHCl_3$ остается 1,2,3,4-тетрагидро-5,6-диокси-1,4-диоксонафталин (VI), выход 27%, т. пл. 186° (разл.; из петр. эф.). При действии холодного $(CH_3CO)_2O$, содержащего каплю конц. H_2SO_4, **VI** превращается в 1,4,5,6-тетраацетоксинафталин (VII), т. пл. 178° (из водн. CH_3COOH). Через р-р 0,5 *г* **VI** в 10 *мл* 2 н. NaOH продувают 10 мин. воздух, фильтруют, подкисляют и извлекают $CHCl_3$ I с выходом 66%, т. пл. 180—183° (разл.; из петр. эф.); при действии $(CH_3CO)_2O$ в присутствии $HClO_4$ образует ацетоксипроизводное, т. пл. 138—140°; при восстановительном ацетилировании I превращается в **VII**. К р-ру 1,5 *г* 5-хлор-1,2,3,4-тетрагидро-7,8-диметокси-1-оксонафталина и 2,5 *г* *n*-$ONC_6H_4N(CH_3)_2$ в 100 *мл* спирта прибавляют 3 *мл* 10%-ного NaOH, через 4 дня отфильтровывают дианил и кипятят его 1 час с 6 *мл* конц. H_2SO_4 и 100 *мл* воды; получают 8-хлор-3-окси-5,6-диметоксинафтохинон-1,4 (VIII), который переосаждают из р-ра $NaHCO_3$, выход 26,1%, т. пл. 209° (возгонка при 125°/0,02 *мм*); ацетат, т. пл. 187° (из лед. CH_3COOH). К суспензии 5 *г* нафтазарина в 70 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 12,5 *г* $Pb(OCOCH_3)_4$, фильтруют, осадок прибавляют к 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ + 1 *мл* конц. H_2SO_4 и через 2 часа выливают на лед; получают 3 *г* триацетата нафтопурпурина (IX), т. пл. 160° (из сп.). Смешивают теплые р-ры 7,5 *г* NaOH в 15 *мл* воды и 2,5 *г* $SnCl_2$ в 5 *мл* конц. HCl, охлаждают, фильтруют, к фильтрату прибавляют 0,5 *г* **IX**, кипятят 5 час., выливают в 25 *мл* охлажд. конц. HCl, обрабатывают эфиром, эфирный р-р приливают к 3 *г* Ag_2O, смешанной с $MgSO_4$, встряхивают 30 мин., фильтруют и выпаривают; получают **II**, выход 30%, т. разл. 165—170° (из толуола); диацетат (X), т. пл. 126—127° (разл.); при восстановительном ацетилировании **II** превращается в 1,4,5,7-тетраацетоксинафталин, т. пл. 181° (из петр. эф.). Суспензию 5 *г* 5-оксинафтохинона-1,4 в 125 *мл* $CHCl_3$ встряхивают 1 час с 10 *г* Ag_2O и 7,5 *мл* CH_3J, добавляют дважды по 5 *г* Ag_2O и 4 *мл* CH_3J с интервалом 1 час, встряхивают до прекращения появления фиолетовой окраски при смешении р-ра с водн. NaOH, фильтруют, осадок извлекают теплым $CHCl_3$ и выделяют 5-метоксинафтохинон-1,4 (XI) с выходом 92%, т. пл. 187° (из CH_3OH). К р-ру 5 *г* **XI** в 250 *мл* спирта прибавляют при 45° 20 *мл* 30%-ной H_2O_2 и 17 *мл* 30%-ного р-ра соды, встряхивают 5 мин., разбавляют 200 *мл* воды, оставляют на ~ 12 час. при 0° и отфильтровывают 5-метокси-2,3-эпоксинафтохинон-1,4 (XII), выход 57%, т. пл. 109° (из CH_3OH). 2 *г* **XII** в 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,9 *мл* конц. H_2SO_4 перемешивают 10 мин. при ~ 20°; выпадает 2,3-диацетокси-1,2,3,4-тетрагидро- 5-метокси-1,4-диоксонафталин (XIII), выход 80%, т. пл. 185° (разл.; из CH_3OH). Через р-р 0,5 *г* **XIII** в 15 *мл* 10%-ного NaOH продувают 10 мин. воздух, фильтруют и подкислением выделяют 2,3-диокси-5-метоксинафтохинон-1,4 (XIV) с выходом 70%, т. пл. 229° (разл.; из лед. CH_3COOH); диацетат, т. пл. 201° (из бзл.). К сплаву 24 *г* безводн. $AlCl_3$ и 4,8 *г* NaCl при 140° прибавляют 0,8 *г* **XIV**, причем т-ра поднимается до 190°, разлагают HCl (к-той) и выделяют **III** с выходом 45%, т. пл. 234° (разл.; из петр. эф.); триацетат, т. пл. 140° (из петр. эф.). Взбалтыванием 5 *г* 6-оксинафтохинона-1,4 в 125 *мл* $CHCl_3$ с 20 *г* Ag_2O и 15 *мл* CH_3J получают 6-метоксинафтохинон-1,4, выход 77%, т. пл. 136° (из петр. эф.). Последний превращают по вышеописанному способу в 6-метокси-2,3-эпоксинафтохинон-1,4 (XV), выход 77%, т. пл. 109° (из CH_3OH). При ацетилировании **XV** дает 2,3-диацетокси-1,2,3,4-тетрагидро- 6-метокси-1,4-диоксонафталин, выход 75%, т. пл. 192°, который окислением воздухом в щел. р-ре превращают в 2,3-диокси-6-метоксинафтохинон-1,4 (XVI) с выходом 60%, т. пл. 214—217° (разл.; из лед. CH_3COOH); диацетат, т. пл. 169° (из петр. эф.). Деметилирование **XVI** $AlCl_3$-NaCl дает **IV**, выход 50%, т. пл. 300—305° (разл.; из петр. эф.). 3,3 *г* **XV**, 17 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 1,5 *мл* конц. H_2SO_4 перемешивают 15 мин., осадок растворяют в 60 *мл* 1 н. NaOH, перемешивают 10 мин., подкисляют и осадок (1,8 *г*) хроматографируют в $CHCl_3$ на Al_2O_3; выделяют 0,5 *г* **XVI** и 1,1 *г* 3-окси-6-метоксинафтохинона-1,4, т. пл. 214° (разл.; из лед. CH_3COOH); ацетат, т. пл. 123° (из CH_3OH). Р-р 2 *г* нафтазарина в 70 *мл* $CHCl_3$ кипятят 8 час. с 5 *г* Ag_2O и 4 *мл* CH_3J, за 3 часа прибавляют 4 раза по 5 *г* Ag_2O и 4 *мл* CH_3J, фильтруют и продолжают метилирование до отсутствия окраски р-ра при смешении с NaOH, фильтруют, фильтрат пропускают через Al_2O_3 и получают 5,8-диметоксинафтохинон-1,4 (XVII), выход 31%, т. пл. 155°. Действием H_2O_2 превращают **XVII** в 5,8-диметокси-2,3-эпоксинафтохинон-1,4 (XVIII) с выходом 60%, т. пл. 195° (из петр. эф.). 0,87 *г* последнего смешивают с 9 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,8 *мл* конц. H_2SO_4 и через сутки разбавлением водой выделяют 2,3-диацетокси-1,2,3,4-тетрагидро-5,8-диметокси-1,4-диоксонафталин (XIX) с выходом 38%, т. пл. 182° (из CH_3OH). Пропусканием воздуха через р-р **XIX** в спирт. KOH получают 2,3-диокси-5,8-диметоксинафтохинон-1,4, т. пл. 211—213° (разл.; из бзл.); диацетат, т. пл. 127° (из петр. эф.). Р-р 0,35 *г* **XVIII** в 10 *мл* 1 н. NaOH нагревают 5 мин. при 30—35°, фильтруют, подкисляют и $CHCl_3$ извлекают 2-окси-5,8-диметоксинафтохинон-1,4 (XX), выход 57%, т. пл. 200° (разл.; из петр. эф.). Суспензию 0,2 *г* 2,3-дихлорнафтазарина в 3 *мл* конц. H_2SO_4 и 3 *мл* воды кипятят 30 мин., разбавляют водой, извлекают эфиром, эфирный р-р встряхивают с 5%-ным $NaHCO_3$ и подкислением выделяют 2-хлор-3-оксинафтазарин с выходом 65%, т. пл. 183—187° (разл.; из петр. эф.). К р-ру 0,5 *г* 2,3-дибензилтионафтохинона-1,4 (XXI) в 15 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 1,5 *мл* конц. H_2SO_4 и 1,5 *мл* воды, кипятят 3 часа, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, эфирный р-р промывают р-ром соды и подкисляют; получают 0,21 *г* 2-бензилтио-3-оксинафтохинона-1,4, т. пл. 152° (из петр. эф.); ацетат, т. пл. 138° (из петр. эф.). Кипятят 0,5 *г* 2-фенилтионафтохинона-1,4 в 3 *мл* лед. CH_3COOH и 3 *мл* 48%-ной HBr 2 часа; получают 0,04 *г* 2-оксинафтохинона-1,4 (XXII), т. пл. 188—190°. Гидролиз **XXI** в тех же условиях также дает **XXII**; 2-ацетоксинафтохинон-1,4 (XXIII), т. пл. 128°. Нагревают 0,35 *г* $C_6H_5CH_2SH$ и 0,56 *г* **XXIII** в 12 *мл* спирта до растворения, на следующий день отфильтровывают хиноль (выход 0,46 *г*, т. пл. 158°), растворяют в 5 *мл* спирта и выливают в 10 *мл* 70%-ного р-ра $FeCl_3$; получают 0,32 *г* 2-ацетокси-3-*n*-толилтионафтохинона-1,4, т. пл. 105° (из петр. эф.). 1,1 моля Br_2 прибавляют при 10—12° к р-ру 5 *г* γ-(2,4-диметоксифенил)-масляной к-ты в 15 *мл* лед. CH_3COOH, на следующий день кипятят 3 мин. и выливают в воду; выделяют γ-(5-бром-2,4-диметоксифенил)-масляную к-ту (XXIV) с выходом 80%, т. пл. 107° (из петр. эф.). 4,4 *г* **XXIV** прибавляют к 44 *г* полифосфорной к-ты при 165°, через 5 мин. охлаждают и выливают в воду; получают 0,28 *г* 8-бром-5,7-диметокситетралона-1,

т. кип. 140° (т-ра бани)/0,3 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 205° (из CH_3COOH). 15 *г* Na-соли хромотроповой к-ты, 75 *г* KOH и 1,5 *мл* воды нагревают 15 мин. при 290°; выделяют 2,4-диоксибензойную к-ту. Приведены УФ-спектры **I, II, III, VIII, X, XIV** и **XX**. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 9777. П. Аронович

4573. 2-нитро-1-нафтойная кислота. Топсом, Вон (2-nitro-1-naphthoic acid. Topsom R. D., Vaughan J.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2842—2843 (англ.)

2-нитро-1-нафтальдегид (I) и 2-нитро-1-нафтойная к-та (II) получены окислением (2-нитронафтил-1)-пировиноградной к-ты (III), образующейся при конденсации ($< 0°$) 1-метил-2-нитронафталина (IV) с избытком $(COOC_2H_5)_2$ (V). При конденсации (нагревание) IV с V, взятым без избытка, основным продуктом р-ции является 1,2-ди-(2-нитронафтил-1)-этан (VI). IV с выходом 57%, т. пл. 56° (из сп.), синтезирован нитрованием 4-бром-1-метилнафталина (VII) по методу, описанному ранее (Veselý и др., Coll. Czech. Chem. Comm., 1929, 1, 493) с последующим дебромированием полученного 4-бром-1-метил-2-нитронафталина, т. пл. 122° (из бзн. и сп.) (Edwards, Stewart, Chemistry and Industry, 1952, 472). 38 *мл* Br_2 в 200 *мл* CCl_4 добавляли за 2 часа (—7°) к 100 *г* 1-метилнафталина в 250 *мл* CCl_4, в присутствии небольшого кол-ва Fe-порошка и J_2, размешивали 1 час, оставили на 2 часа, обработали 2 н. NaOH, промыли водой и перегоняли, получено 93% VII, т. кип. 170—171°/120 *мм*. К C_2H_5OK (из 2,5 *г* K и 10 *мл* сп.) и 10 *мл* эфира добавили (0°) 75 *мл* V и через 15 мин. внесли за 30 мин. (0°) 11,5 *г* IV, через 24 часа (—10°) отфильтровывали K-производное III; после обработки 12 час. 250 *мл* 0,5 н. HCl выделен этиловый эфир III, выход 62%, т. пл. 110,5° (из сп.), из которого получена III, т. пл. 179° (из 30%-ной CH_3COOH). К 3 *г* III в 0,96 *г* NaOH + 120 *мл* воды за 10 мин. добавили 2,4 *г* $KMnO_4$ в 250 *мл* воды, через 30 мин. отфильтровали, подкислили и экстрагировали эфиром; эфирный слой извлекли р-ром $NaHCO_3$ и подкислением выделили II, выход 24%, т. пл. 202° (из сп.); этиловый эфир II (из Ag-соли II и C_2H_5J), т. пл. 92° (из сп.); из эфирного слоя после отгонки эфира получен I, выход 21%, т. пл. 119° (из бзн., затем из CH_3OH); семикарбазон, т. пл. 279°. II с выходом 50% получена также окислением I $KMnO_4$ в водн. ацетоне. 3 *г* IV и 2 *мл* V добавляют к C_2H_5ONa (из 0,75 *г* Na и 20 *мл* сп.), через 20 мин. кипячения выливают в 100 *мл* воды, получают 1,5 *г* VI, т. пл. 232° (из C_6H_5Cl). Г. Крюкова

4574. О присоединении малеинового ангидрида к стиролу. Диеновый синтез и замещающее присоединение в ряду стирола. Альдер, Шмиц-Йостен (Über die Addition von Maleinsäure-anhydrid an Styrol. Dien-Synthesen und substituierende Addition in der Styrolreihe). Alder Kurt, Schmitz-Josten Robert), Liebigs Ann. Chem., 1955, 595, № 1, 1—37 (нем.)

Исследована р-ция между стиролом (I) и малеиновым ангидридом (II). При р-ции в присутствии гидрохинона (III) и J_2 из реакционной смеси выделены (после обработки р-ром соды) нафталиндикарбоновая-1,2 к-та (IV) и 1,2,3,4-тетрагидро-IV (V). В присутствии пикриновой к-ты главным продуктом р-ции является диангидрид 1,2-дикарбокси-1,2,3,4-тетрагидронафтил-(4)-янтарной к-ты (VI) и в небольшом кол-ве образуется изомерный аддукт ненасыщ. характера (VII). Строение VI и VII доказано описанными ниже превращениями. Смесь 21 *г* I, 60 *г* II, 0,5 *г* III, 0,25 *г* J_2 и 60 *мл* C_6H_6 выдерживают 27 час. в бане, нагретой до 130°; при перегонке получают фракции с т. кип. 200—220°/13 *мм* (3 *г*) и с т. кип. 220—240°/13 *мм* (2 *г*). Первую фракцию обрабатывают р-ром соды, промывают эфиром, подкисляют и выделившееся масло растирают с $CHCl_3$, получают IV, т. пл. 175—178° (из ацетонитрила). Из второй фракции аналогичным образом выделяют V, т. пл. 182° (разл.; из воды). Смесь 75 *г* I, 150 *г* II, 10 *г* пикриновой к-ты и 100 *мл* C_6H_6 нагревают 35—45 час. при ~ 100°, оставляют на несколько дней в рефрижераторе, осадок промывают 100 *мл* теплого C_6H_6 и растворяют со смесью этилацетата и лигроина (1 : 1), получают 120—135 *г* смеси VI и VII. Для разделения VI и VII 115 *г* смеси извлекают в аппарате Сокслета 800 *мл* высушенного над Na тетрагидрофурана (VIII) до тех пор, пока останется 10—20 *г* нерастворившегося в-ва; из р-ра при охлаждении получают ~ 40 *г* VI, т. пл. 203° (из VIII); из нерастворившегося остатка кристаллизацией из VIII, $(CH_3CO)_2O$ (VIIIa) или ацетона получают VII, т. пл. 268° (разл.). При длительном кипячении с водой VI превращается в 1,2-дикарбокси-1,2,3,4-тетрагидронафтил- (4) -янтарную к-ту (IX), т. пл. 178° (разл.). При нагревании IX со смесью равного кол-ва CH_3COCl и 5-кратного кол-ва VIIIa снова образуется VI. Смесь IX с 5—10-кратным (по весу) кол-вом CH_3OH и двойным молярным кол-вом $(CH_3)_2SO_4$ кипятят 4 часа, упаривают вдвое, разбавляют водой и извлекают эфиром, получают тетраметиловый эфир IX (X), т. пл. 78° (из CH_3OH или лигр.). При сплавлении IX (240°, 2 часа) образуется изомерный VI диангидрид (VIa), выход 30%, т. пл. 229—230° (из VIIIa и ацетона). При этерификации VIa указанным выше образом получают изомерный X тетраметиловый эфир (Xa), т. пл. 66° (из CH_3OH). Р-р 4 *г* X в 30 *мл* CH_3OH кипятят 4 часа с 30 *мл* 40%-ного р-ра KOH, разбавляют водой, отгоняют CH_3OH, подкисляют HCl (к-той), упаривают досуха, остаток извлекают в аппарате Сокслета ацетоном, к экстракту добавляют бутилацетат и отгоняют ацетон; при охлаждении получают изомерную IX к-ту (IXa), т. пл. 220—221°, которой соответствует отличающийся от X и Xa изомерный им тетраметиловый эфир, т. пл. 79°. Короткое нагревание IXa с VIIIa при 80—90° приводит к VI. Окисление IX при помощи $KMnO_4$ приводит к *о*-фталевой к-те. При нагревании VI с серой (230—240°, 1 час) образуется IV; из последней действием CH_2N_2 получен диметиловый эфир, т. пл. 80° (из CH_3OH или лигр.). К нагретой до кипения смеси 4 *г* VI и 25 *мл* перегнанной над $KMnO_4$ и дважды вымороженной лед. CH_3COOH прибавляют за 1 час при облучении кварцевой лампой р-р 8,6 *г* Br_2 в 20 *мл* лед. CH_3COOH и кипятят 2,5—3 часа, получают диангидрид 1,2-дикарбоксинафтил-(4)-янтарной к-ты (XI), выход 65%, т. пл. 255° (из VIIIa и диоксана). При длительном кипячении с водой или разб. CH_3COOH XI превращается в 1,2-дикарбоксинафтил-(4)-янтарную к-ту (XII), т. пл. 230° (моногидрат; разл., из воды). Нагревание р-ра XI в CH_3OH с $(CH_3)_2SO_4$ приводит к тетраметиловому эфиру XII, т. кип. 280°/12 *мм*, т. пл. 111—112° (из CH_3OH). Строение XII подтверждено ее окислением в нафталинтрикарбоновую-1,2,4 к-ту, охарактеризованную в виде триметилового эфира, т. пл. 120° (из CH_3OH), идентичного с полученным известным методом синтетич. образцом. При декарбоксилировании XII с медно-хромовым катализатором по Адкинсу (J. Amer. Chem. Soc., 1931, 53, 1092) получена 1-(или 2)-карбоксинафтил-(4)-янтарная к-та (XIII), выделенная в виде триметилового эфира (XIV), выход 4 *г* (из 12 *г* XII), т. пл. 99° (из CH_3OH). При многократной кристаллизации из лед. CH_3COOH продукта омыления XIV водно-спирт. р-ром KOH получен ангидрид XIII, т. пл. 224° (разл.). Смесь 20 *г* IX, 300 *мл* лед. CH_3COOH и 18 *г* SeO_2 кипятят 24 часа, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в 300 *мл* горячей воды, обрабатывают SO_2 и кипятят до превращения избытка SeO_2 в серую модификацию Se, фильтрат упаривают до 100 *мл*, извлекают 24 часа 300 *мл* эфира и остаток после упаривания эфирного

экстракта нагревают 2 часа при 100° с **VIIIa**, получают диангидрид 1,2-дикарбокси-3,4-дигидронафтил-(4)-янтарной к-ты (XV, к-та XVI), выход 15 *г*, т. пл. 195° (разл.; из VIIIa и смеси этилацетата-лигр.); из XV описанным выше способом получают тетраметиловый эфир XVI, т. пл. 107° (из CH_3OH). Термич. распад VI (260°, 15 мин.) приводит к образованию CO_2, акриловой к-ты и лактона 2-оксинафтил-(3)-уксусной к-ты. К теплому р-ру 20 *г* VI в 150 *мл* $C_6H_5NO_2$ постепенно прибавляют 40 *г* $AlCl_3$ в 150 *мл* $C_6H_5NO_2$, размешивают 3—4 часа при $\sim$ 20°, обрабатывают смесью льда и HCl (к-ты), отделяют осадок, фильтрат промывают разб. HCl и водой и извлекают р-ром $NaHCO_3$; подкислением бикарбонатной вытяжки получают кетокарбоновую к-ту (XVII), выход 17—18 *г*, т. пл. 288—295° (разл.; из

XXII R=COOH, R′=OH; **XXV** R=COOH, R′=H;
XXVII, XXIX R=$COOCH_3$

CH_3COOH), из XVII получают триметиловый эфир соответствующей ей трикарбоновой к-ты (XVIII, к-та), т. пл. 171° (из CH_3OH). При восстановлении XVIII по Клемменсену образуется *пери*-нафтиндан; пикрат, т. пл. 150° (из CH_3OH). Аналогично из VIa получают изомерную XVII кетокарбоновую к-ту (XIX), выход 70—75%, т. пл. 242—244° (разл., из воды), и триметиловый эфир соответствующей XIX трикарбоновой к-ты, т. пл. 151° (из CH_3OH). При длительном кипячении с водой VII превращается в соответствующую тетракарбоновую к-ту (XX); описан ее тетраметиловый эфир (получаемый обычным образом из VII), т. пл. 163° (из CH_3OH). При нагревании XX с VIIIa вновь образуется VII. При нагревании с серой (230°, 30 мин.) VII превращается в IV. При нагревании XX в вакууме при 100° образуется ангидродикарбоновая к-та (XXI), т. пл. 263° (разл.). При нагревании 1 *г* XXI с 6 *мл* H_2SO_4 и 10 *мл* воды получают 0,5 *г* V. Смесь 2 *г* VII и 200 *мл* воды кипятят до растворения, охлаждают до 0°, прибавляют избыток Br_2, взбалтывают и упаривают частично в вакууме, получают окситрикарбоксилактон (XXII), т. пл. 250° (дигидрат; разл.; из воды) или 260° (моногидрат; разл.); XXII получают также при окислении XX $KMnO_4$ в кислой среде. При обработке р-ра XXII в CH_3OH избытком CH_2N_2 получают триметиловый эфир, т. пл. 221°. Смесь 1 *г* XXII и избытка VIIIa кипятят 7 час. и упаривают до 20—30 *мл*, получают ацетилированный ангидрид XXII (XXIII), т. пл. > 280° (из VIIIa), который при кипячении с разб. HCl снова превращается в XXII. В аналогичном опыте после упаривания реакционного р-ра прибавляют избыток CH_3OH, кипятят 10 мин., упаривают, остаток растворяют в CH_3OH, снова упаривают, остаток растворяют в CH_3OH и обрабатывают CH_2N_2 в эфире, получают триметиловый эфир ацетокси-XXII (XXIV), т. пл. 196°. При термич. разложении XXIV (перегонка при 250° в вакууме), кроме эфиров малеиновой и фумаровой к-т, получают в-во с т. кип. 200—240°/12 *мм*, которое после кипячения с конц. HCl превращается в ангидрид IV. Водн. р-р XX, полученный при омылении 3 *г* VII, упаривают до 5 *мл*, прибавляют теплую (50°) смесь 20 *г* конц. H_2SO_4 и 15 *мл* воды, нагревают 10 час. при 60°, оставляют на 8 дней при $\sim$ 20° и разбавляют равным объемом воды, получают трикарбоксилактон (XXV), выход 2—2,5 *г*, т. пл. 285° (дигидрат; разл.; из воды); действием CH_2N_2 на р-р XXV в CH_3OH получают его триметиловый эфир (XXVI), т. пл. 237—238° (из CH_3OH). При действии на XXV надуксусной к-ты или H_2O_2 в CH_3COOH в присутствии WO_3 большая часть XXV возвращается в неизмененном виде. При озонировании XXVI выделено небольшое кол-во в-ва $C_{19}H_{22}O_9$, т. пл. 208—209° (из воды). Смесь 2 *г* XXII, 8 *мл* конц. H_2SO_4 и 12 *мл* воды кипятят 30 мин., частично упаривают, нагревают 1 час при 100°, разбавляют водой, после длительного стояния отделяют осадок, растворяют его в CH_3OH и обрабатывают CH_2N_2, получают дилактон (XXVII), т. пл. 249° (из CH_3OH). К 3 *г* VII прибавляют приготовленную при тщательном охлаждении смесь 1 объема дымящей HNO_3 (*d* 1,53) и 1 объема свободной от воды лед. CH_3COOH и выдерживают некоторое время при 0°, получают нитрооксидиангидрид (XXVIII), т. разл. 300—320°. Смесь 1,5 *г* неочищ. XXVIII, 30 *мл* CH_3OH и 2 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ кипятят 8 час., фильтруют и оставляют на $\sim$12 час., получают нитротрикарбометоксилактон (XXIX), выход 0,5 *г*, т. пл. 242° (разл.; из CH_3OH). При глубоком окислении XX (действием O_3 и HNO_3) среди продуктов р-ции найдена циклогексантетракарбоновая-1,2,3,4 к-та, т. пл. 224°; тетраметиловый эфир, т. пл. 71° (из петр. эф.).

А. Травин

4575. Лабораторные опыты по восстановлению аценафтена в тетрагидроаценафтен. Деле, Палло (Note de laboratoire sur d'hydrogénation de l'acénaphtène en tétrahydroacénaphtène. Delest Philippe, Pallaud Robert), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 7, 889 (франц.)

15 *г* аценафтена в 50 *мл* декалина (I) гидрировали при 150° и обычном давлении в присутствии скелетного Ni; после фильтрования и отгонки I выделен тетрагидроаценафтен с выходом 70%, идентифицированный по физ.-хим. константам и УФ-спектру.

Г. Крюкова

4576. Применение реакции Михаэля в ароматическом ряду и в химии щелочного лигнина. Новый синтез производных фенантрена, исходя из производных нафталина. Калнин П. Ф., Калнина Э. П., Изв. АН ЛатвССР, 1956, № 12, 93—100 (рез. лат.)

Пользуясь представлением о том, что р-ция Михаэля является диеновым синтезом оксибутадиенов (Meerwein, Ber., 1944, 77, 227), авторы приложили ее к *o*-оксиметилкетонам ряда C_6H_6 и нафталина для синтеза производных соответственно нафталина и фенантрена. Ввиду того, что щел. лигнин (I) по представлениям авторов (РЖХим, 1957, 39465), является *o*-оксиметилкетоном ряда нафталина, проведено предварительное исследование р-ции Михаэля с I. Фенилацетат (II) синтезирован взаимодействием 5 *г* фенола и 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (III) в присутствии 1 *г* K_2CO_3 (нагревание 1 час), выход 62,2%, т. кип. 191—193°. 2-оксиацетофенон (IV) получен нагреванием 124 *г* II и 130 *г* $AlCl_3$ (120°, 5 час.), выход 26 *г*, т. кип. 113°/9—13 *мм*. Этиловый эфир (ЭФ) 2,4-диоксинафтойной к-ты синтезирован из 8 *г* малонового эфира (V), 6,8 *г* IV и C_2H_5ONa (из 3,5 *г* Na в 45 *мл* спирта); по окончании бурной р-ции смесь нагревали 3 часа при 150°, выход 39,4%, т. кип. 217—220°. β-Нафтилацетат (VI) получен из 28 *г* β-нафтола и 100 *мл* III + 5 капель конц. H_2SO_4 (50°, 1 час), выход 70,2%, т. пл. 68—69° (из сп.). 2-окси-1-ацетилнафталин (VII) синтезирован р-цией 15 *г* VI и 15 *г* $AlCl_3$ в 30 *мл* CS_2 (кипячение 1 час, после отгонки CS_2 нагревание при 120°

4 часа), маслянистая жидкость. Р-цией 3,7 *г* неочищ. VII, 3,2 *г* V и C_2H_5ONa (из 1,9 *г* Na в 25 *мл* спирта) получено 2,5 *г* в-ва, вероятно, динатриевого производного ЭФ 2,4-диоксифенантренкарбоновой-1 к-ты; ацетильное производное, т. пл. 60—62°. При р-ции (2 часа, 140—150°) 5 *г* I, 3,2 *г* V и C_2H_5ONa (из 2,3 *г* Na в 50 *мл* спирта) получено 9,4 *г* в-ва, превращенного в ацетильное производное. А. Сергеев

4577. Конденсация фенантрена с малеиновым ангидридом, катализируемая $AlCl_3$. Де-Уолт, Хоторн, Шеппард, Шоуолтер ($AlCl_3$-catalyzed condensation of phenanthrene with maleic anhydride. DeWalt C. W., Jr, Hawthorne J. O., Sheppard C. S., Schowalter K. A.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 5, 582—583 (англ.)

Конденсация фенантрена (I) с малеиновым ангидридом (II) в присутствии $AlCl_3$ приводит к образованию 1′-кето-3′-карбокси-9,10-циклопентенофенантрена (III). Строение III подтверждено декарбоксилированием в 1′-кето-9,10-циклопентенофенантрен (IV), восстановлением по Клемменсену в 1′-карбокси-9,10-циклопентенофенантрен (V), выход 62%, т. пл. 297—299° (разл.). Из V декарбоксилированием получен 9,10-циклопентенофенантрен, выход 48%, т. пл. 148,6—149,8°. К р-ру 0,0422 моля $AlCl_3$ в 25 *мл* $C_6H_5NO_2$ при 5° прибавляют 0,0125 моля I и затем 0,0125 моля II, через 4 часа при 5° и 40 час. при 20° выделяют III, выход 16%, т. пл. 200—201° (из бзл.). Р-р 0,5724 *г* III в 25 *мл* 0,1 н. р-ра KOH в этиленгликоле 10 мин. нагревают до 130°, через 5 мин. охлаждают, разбавляют 50 *мл* воды и подкислением выделяют IV, выход 34%, т. пл. 170—171° (из *н*-гексана). Т. Краснова

4578. Синтез α-метилтетрагидрофурана. Дашкевич Б. Н., Череп В. И., Научн. зап. Ужгородск. ун-та, 1955, 12, 18—20

α-Метилтетрагидрофуран (I) синтезирован циклизацией пентен-4-ола-1 (II), легко получаемого из $CH_2{=}CHCH_2MgBr$ и окиси этилена (III). К 12 *г* Mg в эфире, содержащем J_2, приливают до начала р-ции немного бромистого аллила (IV), затем в течение 4 час. добавляют 0,5 моля IV, одновременно пропуская в смесь 1 моль III, разлагают комплекс разб. H_2SO_4 и получают II, выход 58%, т. кип. 138—142°. К 30 *г* разб. H_2SO_4 (из 300 *г* конц. H_2SO_4 и 100 *г* льда) приливают (1 час, 0°) 15 *мл* II, на следующий день добавляют 90 *г* 60%-ной H_2SO_4, нагревают 1 час при 100°, через 24 часа разбавляют водой и отгоняют I, выход 30%, т. кип. 79—80°, $n^{20}D$ 1,4058. Д. Витковский

4579. Производные 5-нитрофурфурола. Неницеску Костин Д., Букур Константин, Хим. ж. Акад. РНР, 1956, 1, № 1, 163—173

Семикарбазон (I) 5-нитрофурфурола (II) может быть получен в больших кол-вах р-цией $NH_2CONHNH_2 \cdot HCl$ (III) и II, образующегося при действии $NaNO_2$ на 5-нитрофурфуральдоксим (IV), получаемый нитрованием фурфуральдоксима (V) нитрующей смесью. Нагреванием (1 час, 50°) IV с $(CH_3CO)_2O$ или действием CH_3COCl на IV при 20° получен O-ацетил-5-нитро-2-фурфуральдоксим, выход 40—72%, т. пл. 161—162° (из сп.); при нагревании же IV с 1,25 моля $(CH_3CO)_2O$ в течение 1 или 3 час. при 140° образуются соответственно нитрил (VI) (выход 83%, т. кип. 136°/14 *мм*) или N-ацетиламид (выход 30%, т. пл. 172,5° (из. сп.)) -5-нитро-α-фуранкарбоновой к-ты (VII), гидролизованные смесью CH_3COOH с H_2SO_4 или 10%-ной H_2SO_4 в 5-нитро-2-фуриламид, т. пл. 162—162,5° (из воды); кипящая конц. HCl гидролизует VI в течение 3 час. в VII, выход 85%, т. пл. 184—185° (из воды); хлорангидрид которой кипячением в C_6H_6 в $HOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ превращен в диэтиламиноэтиловый эфир VII, т. пл. 61—61,5° (из лигр.), а при взаимодействии с аминотиазолом в эфире дает 5-нитро-2-фуриламинотиазол, т. пл. 274—275° (из CH_3COOH). Конденсацией при 20° в CH_3OH II с *п*-аминобензойной к-той или ее этиловым эфиром, или с сульфаниламидом получены соответственно 5-нитро-2-фурфурилиден-*п*-аминобензойная к-та, т. пл. > 300° (разл.), ее эфир, т. пл. 145° (из CH_3OH), и 5-нитро-2-фурфурилиденсульфаниламид, т. пл. 197—198,5° (разл., из ацетона). Все синтезированные в-ва подвергнуты фармакологич. испытаниям. 20 молей V в 8 *л* конц. H_2SO_4 нитруют (4 часа, 0°) смесью 1,34 *л* HNO_3 (*d* 1,41) и 2,68 *л* конц. H_2SO_4 и получают IV в виде 2 изомеров, выход 55—58%, т. пл. 154 и 121° (из CH_3OH). К 1 молю IV в 185 *мл* кипящей HCl (*d* 1,15) приливают по каплям 330 *мл* 27,5%-ного р-ра $NaNO_2$, добавляют 1,7 *л* спирта, затем (при 20°) — конц. р-р 102 *г* III и отделяют I, выход 100%, т. пл. 240° (разл.; из CH_3COOH). Тиосемикарбазон II, т. пл. 224—226° (разл.; из CH_3COOH). Д. Витковский

4580. Бактериальное и химическое восстановление нитрофуразона. Беккетт, Робинсон (Bacterial and chemical reduction of nitrofurazone. Beckett A. H., Robinson Ann E.), Chemistry and Industry, 1957, № 17, 523—524 (англ.)

Исследованием спектров поглощения показано, что при восстановлении нитрофуразона (семикарбазона 5-нитрофуранальдегида-2) (I) *Aerobacter aerogenes* или гидрировании в присутствии Pd/C (абс. спирт, ~20°) получается семикарбазон 5-аминофуранальдегида-2 ($\lambda_{макс}$ 333 *мμ*), который при стоянии, особенно в присутствии влаги воздуха, превращается в соединение с открытым фурановым кольцом ($\lambda_{макс}$ 272 *мμ*). Тенденция к превращению уменьшается при замене 4′-NH_2-группы боковой цепи I в следующем порядке: $NHCH_3 > NH_2 > CH_3 > CONHCH_2CH_2OH > CONH_2$ в соответствии с уменьшением электроноотталкивающей способности групп. Бактериальное восстановление I, в которых 2′-NH-группа блокирована алкильной группой или образованием нового кольца на основе 2′-NH- и 4′-NH_2-групп, сопровождается расщеплением фуранового кольца. Б. Дубинин

4581. Восстановление нитрофуразона скелетным никелем. Остин (Reduction of nitrofurazone with raney nickel. Austin F. L.), Chemistry and Industry, 1957, № 17, 523 (англ.)

С целью выяснения превращений семикарбазона 5-нитрофурфурола (нитрофуразона) (I) при биохим. воздействиях водн. взвесь I гидрирована в присутствии скелетного Ni, отфильтрованный р-р оставлен на 19 час. при pH 8,5—9,2, продукт адсорбирован «норитом», извлечен спиртом и идентифицирован как семикарбазон (II) [т. пл. 203—204° (разл.; из воды)] глиоксилпропионитрила (III); дисемикарбазон, т. пл. 210—211° (разл.); строение II подтверждено синтезом из левулинонитрила, т. кип. 80—81°/0,5 *мм*, бромированного в абс. спирте в дибромлевулинонитрил, гидролизованный кипячением 4 часа в воде в III. $\lambda_{макс}$ III и продукта превращения I при биохим. воздействиях идентичны. Д. Витковский

4582. Перегруппировка фурфурилового спирта в метиловый эфир левулиновой кислоты. Льюис (The rearrangement of furfuryl alcohol to methyl loevulate. Lewis K. G.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 531—537 (англ.)

Показано, что в-во $C_8H_{16}O_4$, полученное (см. Pummerer, Gump, Ber., 1923, 56, 999) при нагревании фурфурилового спирта (I) с метанольным р-ром HCl, является диметилацеталем (ДМА) α-метоксилевулинового альдегида (II). Действительно, II дает *бис*-2,4-динитрофенилгидразон (*бис*-ДНФГ), т. пл. 220° (из этилацетата), имеющий 1 C-метильную и 1 CH_3O-группу; в кипящем 1%-ном метанольном р-ре HCl образует ДНФГ метилового эфира левулиновой к-ты (III), т. пл.

141—142°, и *бис*-ДНФГ 4-кетопентен-2-аля-1, т. пл. 267° (разл.), ДМА которого (IV), т. кип. 83°/9 *мм*, $n^{18}D$ 1,4460, получен при нагревании I в метаноле в присутствии бензольсульфиновой к-ты и гидрирован в CH_3OH над $Pd/BaSO_4$ в ДМА левулинового альдегида, т. кип. 91—92°/19 *мм*, $n^{19}D$ 1,4193; *бис*-ДНФГ, т. пл. 236—237° (из CH_3NO_2), образующий с фенилгидразином дигидрометилфенилпиридазин, т. пл. 196—197° (из сп.); при нагревании с NaOCl (1 час, 50°) II дает дихлоруксусную к-ту и ДМА (т. кип. 99°/18 *мм*, $n^{22}D$ 1,4450) 3,3-дихлор-2-метоксипропаналя; ДНФГ, т. пл. 125—126° (из CH_3OH). Для сравнения с II, нагреванием метилового эфира тетрагидро-2,5-диметоксифурфурилового спирта (V) получен ДМА δ-метоксилевулинового альдегида (VI). II, IV и 2,5-диметокси-2,5-дигидросильван при нагревании с метанольным р-ром HCl и взаимодействии продукта с 2,4-динитрофенилгидразином превращены в III. Предложен механизм описанной перегруппировки, основанный на представлениях теории резонанса, 100 *г* I и 1 *л* CH_3OH, содержащего 1 *г* HCl, кипятят 4 часа, добавляют K_2CO_3, отгоняют CH_3OH, продукт перегоняют и получают II, т. кип. 92°/9 *мм*, 105°/17 *мм*, $n^{18}D$ 1,4262. 21 *г* **V**, **т. кип. 86°/14** ***мм***, $n^{15,5}D$ 1,4325, в 80 *мл* CH_3OH, содержащего 2 *г* HCl, оставляют на 4 дня при 15°, затем на 4 дня при 30°, р-р подщелачивают CH_3ONa в CH_3OH, насыщают CO_2, перегоняют и получают VI, выход 12 *г*, т. кип. 119—120°/15 *мм*, $n^{19}D$ 1,4312; *бис*-ДНФГ VI, т. пл. 242° (разл., из $C_6H_5NO_2$). Д. Витковский

4583. Хлорметилирование 7-метокси-2,3-диметилхромона и 7-метокси-3-метилфлавона. Да-Ре, Верликки (Clorometilazione del 7-metossi-2,3-dimetilcromone e del 7-metossi-3-metilflavone. Da Re Paolo, Verlicchi Lucia), Ann. chimica, 1956, 46, № 11, 904—909 (итал.)

Из 51 *г* 2-окси-4-метоксипропиофенона по Костанецкому — Робинсону [CH_3COONa, $(CH_3CO)_2O$, 170—180°, 7—8 час.] получено 31 *г* 7-метокси-2,3-диметилхромона (I), т. пл. 122—124° (из абс. сп.). Аналогично из 20 *г* 4-метокси-2-оксипропиофенона (C_6H_5COCl, C_6H_5COONa, 180—190°, 8 час.) получено 14 *г* 7-метокси-3-метилфлавона (II), т. пл. 107—110° (из лигр.). Хлорметилирование 9 *г* I (конц. HCl, 40%-ный формалин, ток HCl (газ), 7 час. при 60—70°) привело к 5,65 *г* 7-метокси-8-хлорметил-2,3-диметилхромона (III), т. пл. 180—183° (из абс. сп.); аналогично хлорметилирование 40 *г* II дало 21 *г* 7-метокси-8-хлорметил-3-метилфлавона (IV), т. пл. 170—172° (из абс. сп.). Строение III подтверждено восстановлением (CH_3COOH-вода, порошок Zn, 60—70°, 1,3 часа) 10 *г* III до 6,65 *г* 7-метокси-2,3,8-триметилхромона (V), т. пл. 145—148° (из 50%-ного сп.), который кипячением 2 часа с 20%-ным KOH превращен в известную 4-метокси-3-метил-2-оксибензойную к-ту, аналогичным путем подтверждено строение IV. При р-ции 10 *г* I с CH_3COONa и $(CH_3CO)_2O$ (170—180°, 3 часа) образуется 7,7 *г* 7-метокси-8-ацетоксиметил-2,3-диметилхромона, т. пл. 161—162° (из 50%-ного сп.), при омылении которого (водно-спирт. KOH, кипячение 1 час) получен 7-метокси-8-оксиметил-2,3-диметилхромон, т. пл. 189—191°. Деметилирование 2,1 *г* V посредством $AlCl_3$ (C_6H_6, кипячение 8—10 час.) дало 1 *г* 7-окси-2,3,8-триметилхромона. Аналогично соответствующим производным хромона из 1,4 *г* IV получено 1,15 *г* 7-метокси-8-ацетокси-3-метилфлавона (VI), т. пл. 168—169° (из 50%-ного сп.); из 3,3 *г* VI получен 1 *г* 7-метокси-8-оксиметил-3-метилфлавона, т. пл. 158—160° (из абс. сп.); из 2 *г* IV — 1,2 *г* 7-метокси-3,8-диметилфлавона, т. пл. 139—141° (из 50%-ного сп.), из 3 *г* которого — 1,2 *г* 7-окси-3,8-диметилфлавона, т. пл. 274—276° (из абс. сп.). Л. Яновская

4584. Хлорметилирование *о*-оксипропиофенона и синтез двух спиртов и двух альдегидов ряда хромона. Да-Ре, Верликки (Clorometilazione dell'-idrossipropiofenone e sintesi di due alcooli e due aldeidi del gruppo del cromone. Da Re Paolo, Verlicchi Lucia), Ann. chimica, 1956, 46, № 11, 910—919 (итал.)

Хлорметилирование 40 *г* 2-оксипропиофенона (I) пропусканием тока HCl (7 час., ⩽30°) через р-р I и параформальдегида (II) в конц. HCl приводит к 17,7 *г* 5-хлорметил-2-оксипропиофенона (III), т. кип. 145—150°/4 *мм*, т. пл. 54—55° (из лигр.); при хлорметилировании 30 *г* I в присутствии избытка II и при 60—70° образуется 7,5 *г* 3,5-дихлорметил-2-оксипропиофенона, т. кип. 161—164°/2 *мм*, т. пл. 73—74° (из лигр.). Аналогично II из 30 *г* 2-метокси-пропиофенона (40%-ный формалин, ток HCl, 6 час.) получено 21 *г* 5-хлорметил-2-метоксипропиофенона, т. пл. 107—108° (из метанола). Из 20 *г* III добавлением порошка Fe (2 часа) к кипящему р-ру III в спирте + конц. HCl получено 11,5 *г* 5-этоксиметил-2-оксипропиофенона (IV), т. кип. 145—147°/4 *мм*, т. пл. 31,5—34°. Из 10,4 *г* III и лед. CH_3COOH + CH_3COONa (125—130°, 2 часа) получено 10 *г* 5-ацетоксиметил-2-оксипропиофенона, т. пл. 55—57° (из водн. CH_3COOH). **Действие на 50** ***г*** **II** $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa по Костанецкому — Робинсону (70—80°, 7 час.) привело к образованию 50 *г* 6-ацетокси-2,3-диметилхромона (V), т. пл. 75—78° (из лигр.). 10 *г* V легко омыляется 0,2 н. спирт. KOH, образуя 6,4 *г* 6-оксиметил-2,3-диметилхромона (VI), т. пл. 152—153° (из 56%-ного сп.). Действием на 3,8 *г* VI конц. HCl ($ZnCl_2$, нагревание 1 час) получают 2,6 *г* 6-хлорметил-2,3-диметилхромона (VII), т. пл. 143—144° (из лигр.); VII легко восстанавливается (CH_3COOH-вода, 80°, порошок Zn, 1 час) до 1,2 *г* 2,3,6-триметилхромона, т. пл. 99—101°, строение последнего подтверждено гидролизом посредством 5%-ного KOH (кипячение 2 часа) с образованием 4-окси-*м*-толуиловой к-ты. При обработке 10 *г* III по Костанецкому — Робинсону посредством C_6H_5COCl и C_6H_5COONa (180—190°, 7 час.) образуется 15 *г* 6-бензоилоксиметил-3-метилфлавона, т. пл. 113—115° (из 75%-ного сп.), омыление 10 *г* которого в абс. спирте 0,2 н. KOH (кипячение 1 час) дало 6,5 *г* 6-оксиметил-3-метилфлавона (VIII), т. пл. 148—150°. Аналогично из 6,5 *г* VIII получено 4 *г* 6-хлорметил-3-метилфлавона (IX), т. пл. 135—136° (из лигр.). 3,6 *г* IX восстановлено в 2,9 *г* 3,6-диметилфлавона, т. пл. 90—92° (из водн. сп.). Из 13,6 *г* IV аналогично V получено 5,7 *г* 6-этокси-2,3-диметилхромона, т. пл. 75—76° (из гексана). Из 6 *г* VI и янтарного ангидрида (безводн. пиридин, ~20°, 12 час.) получено 6,6 *г* 6-(ω-карбоксипропоксиметил)-2,3-диметилхромона, т. пл. 138—139° (из водн. сп.). Аналогично из 5 *г* VIII получено 3,5 *г* 6-(ω-карбоксипропоксиметил)-3-метилфлавона, т. пл. 129—130° (из водн. сп.). Кипячением 2 часа 5 *г* VII в $CHCl_3$ с гексаметилентетрамином и последующим гидролизом (кипячение 2 часа с 50%-ной CH_3COOH) получено 2 *г* 2,3-диметил-6-формилхромона (X), т. пл. 184—185°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 300°. Аналогично из 7,5 *г* IX получают 2,7 *г* 3-метил-6-формилфлавон (XI), т. пл. 148—150° (из разб. сп.); ДНФГ, т. пл. > 300°; анил, т. пл. 180—182° (из сп.). X и XI характеризованы УФ-спектрами. Л. Яновская

4585. Новый синтез флавилиевых солей. Мерсье, Шопен, Менцер (Sur une nouvelle synthèse des sels de flavylium. Mercier Marc, Chopin Jean, Mentzer Charles), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 7, 907—909 (франц.)

Показано, что при действии $HClO_4$ (I) на кумариновые соединения, замещ. в положении 3 ацильным радикалом жирного или ароматич. ряда, образуются соответствующие флавилиевые соли. Р-р 2 *г* 3-бензоилкумарина в 90 *мл* 33%-ной I кипятят 16 час., охла-

ждают и извлекают $CHCl_3$; получают перхлорат флавилия, выход 88%, т. пл. 184° (из 10%-ной I), R_f 0,84 (в системе CH_3COOH — вода — конц. HCl, 30 : 10 : 3).
А. Травин

4586. Реакции солей флавилия с диметиланилином и малоновой кислотой. Блэкберн, Санки, Робертсон, Уолли (Reactions of flavylium salts with dimethylaniline and malonic acid. Blackburn M., Sankey G. B., Robertson Alexander, Whalley W. B.), J. Chem. Soc., 1957, Apr., 1573—1576 (англ.)

Перхлораты (ПХ) флавилия (**Iа**) и 7-окси- (**Iб**), 7-метокси- (**Iв**), 4′-окси- (**Iг**), 4′-метокси- (**Iд**), 6,7-диметокси- (**Iе**) или 7,4′-диокси- (**Iж**)-флавилиев реагируют с диметиланилином (**II**) в CH_3OH или CH_3COOH, образуя окрашенные ПХ соответствующих 4-*п*-диметиламинофенилфлавилиев (**IIIа — ж**). Соли флавилия, замещ. в пара-положении, не реагируют в аналогичных условиях, что подтверждает принятое строение продуктов р-ции; ПХ 3-метокси- (**IVа**) 7-окси-3-метокси-, 3-фенил- (**IVб**), 5,7-диметил- и 5,7-диметокси- (**IVв**)-флавилиев, судя по появляющемуся окрашиванию р-ров, реагируют с **II**, но выделить продукты р-ции не удается. Хлорид флавилия также конденсируется с **II**, но р-ция не идет в атмосфере N_2 или без доступа воздуха. **Iа — г** и ПХ 6-окси-, 8-метокси- и 4′-окси-8-метоксифлавилиев реагируют также с малоновой к-той (**V**), причем получаются соответственно ПХ 4,4′-флавенилиденметилфлавилия (**VIа**), 7-окси-4-(7-окси- (**VIб**), 7-метокси-4-(7-метокси- (**VIв**), 4′-окси-4-(4′-окси- (**VIг**), 4′-метокси-4-(4′-метокси- (**VIд**), 6-окси-4-(6-окси- (**VIе**), 8-метокси-4-(8-метокси- (**VIж**) и 4′-окси-8-метокси-4-(4′-окси-8-метокси- (**VIз**)-4-флавенилиденметил)-флавилиев; ПХ **IVа — в**, 4-фенил- и 5,7-диметил-(**VII**)-флавилиев не реагируют с **V**. Попытки доказать строение **IIIа—ж** на примере **IIIа** не имели успеха, так как **IIIа** не озонируется, при окислении $KMnO_4$ или CrO_3 дает только C_6H_5COOH, а при нагревании с метанольным р-ром KOH дает **II** и ацетофенон (**VIII**); **VIа** при озонировании дает салициловую к-ту, а при сплавлении с KOH образуется C_6H_5COOH. **VII**, т. пл. 229° (из CH_3COOH), и ПХ 6,7-диметоксифлавилия, т. пл. 298° (из CH_3COOH), синтезированы конденсацией 4,6-диметил- и 4,5-диметокси-2-оксибензальдегидов с **VIII**. 1 *г* **Iа**, 13 *мл* CH_3OH и 0,5 *г* **II** кипятят 1,5 часа и получают **IIIа**, выход 0,3 *г*, т. пл. 250° (из CH_3OH или CH_3COOH). К 2 *г* **IIIа** в 20 *мл* CH_3OH приливают по каплям 2 н. NaOH и отделяют метиловый эфир 4-*п*-диметиламинофенил-2-фенилбензопиранола (**IX**), выход 1,5 *г*, т. пл. 118° (из CH_3OH); пикрат (ПК), т. пл. 244° (из CH_3COOH); феррихлорид, т. пл. 149° (из CH_3COOH); диперхлорат (ДПХ), т. пл. 100—170°. Аналогично из **Iб — ж** получают (указаны т. пл. в °С) **IIIб** 273; ДПХ, 135—180; ПК, 250—260; **IIIв**, 246—248 (из CH_3COOH); ПК, 258; **IIIг**, 280; ДПХ, 110—150; ПК, 256 (из CH_3COOH; **IIIд**, 134; ДПХ, 120—140; ПК, 226; **IIIе**, 286; ПК, 270, и **IIIж**, 350. 6,2 *г* **Iа**, 1,04 *г* **V**, 1,5 *г* CH_3COONa и 150 *мл* CH_3COOH кипятят 20 мин. или оставляют на 12 час. при 20° и отделяют **VIа**, выход 4 *г*, т. пл. 254° (из CH_3COOH-$HClO_4$) из которого (см **IX**) выделяют основание, т. пл. 148° (из петр. эф.); ПК, т. пл. 270°; аналогично получают [указаны т. пл. в°С (из CH_3COOH)] **VIб**, 283; **VIв**, 289; **VIг**, 280; **VIд**, 281; **VIе**, 306; **Vж**, 296, и **VIз** 330. Все полученные в-ва, кроме **IX** и **III**, плавятся с разложением. Д. Витковский

4587. Реакционная способность карбонильной группы в ксантонах. Кемпбелл, Мак-Каллум, Маккензи (Reactivity of the carbonyl group in xanthones. Campbell Neil, McCallum Sheila R., Miss, Mackenzie Donald J.), J. Chem. Soc., 1957, Apr., 1922—1924 (англ.)

Исследованы р-ции ксантонов (**Iа — г**) и антрахинонкарбоновой-1 к-ты (**II**) с $C_6H_5NHNH_2$ (**III**) и NH_2OH (**IV**). Кипятят 24 часа 5 *г* **Iа**, 25 *г* хлоргидрата **IV** и 50 *мл* C_5H_5N и получают оксим **Iа**, т. пл. 161° (из бзл.). Из 1 *г* оксима **Iа** и 1 *г* **III** кипячением 12 час. получают фенилгидразон (ФГ) **Iа**, т. пл. 149—150° (из CH_3COOH). Смесь 2 *г* **Iа**, 2 *г* 2,4-динитрофенилгидразина, 4 *мл* конц. H_2SO_4 и 30 *мл* спирта кипятят 4 часа и выделяют 2,4-динитрофенилгидразон **Iа**, т. пл. 278° (из тетралина). Смесь 0,25 *г* **Iб** с 2 *мл* **III** кипятят 5 мин., разбавляют спиртом и получают фенилгидразонофенилгидразон **Iб** (**Iд**), т. пл. 316—319° (из CH_3COOH). Кипячение 5 мин. 0,1 *г* **Iв** с 1 *мл* **III** приводит к образованию пиридазона (**V**), т. пл. 240° (из сп.). 1-хлор-4-метил- и 4-хлор-1-метилтиоксантоны не реагируют с **IV**, а из 2 *г* диокиси 2-метилтиоксантона (**VI**) с 10 *г* хлоргидрата **IV** в 25 *мл* C_5H_5N (4 часа кипячения) получают оксим **VI**, т. пл. 199—200° (из водн. ацетона). Кипячением 30 мин. 0,5 *г* **II** с 3 *мл* **III** в 10 *мл* C_5H_5N получают 2,3-дигидро-2-фенил-3-оксо-1,2-диазамезобензантрон, т. пл. 298—299° (из CH_3COOH).

I V VII

Iа — г X=O, **Iд** X=NNHC$_6$H$_5$; **а** R=R^1=R^2=R^3=R^4=H; **б** R=COOH, R^1=R^2=R^3=Cl, R^4=CH$_3$; **в** R=COOH, R^1=R^2=R^3=R^4=H; **г** R=COOH, R^1=Cl, R^2=R^3=H, R^4=CH$_3$; **д** R=CONHNHC$_6$H$_5$, R^1=R^2=R^3=Cl, R^4=CH$_3$

Из 1 *г* **II**, 5 *г* хлоргидрата **IV** и 25 *мл* C_5H_5N (4 часа кипячения) получают оксим (**VII**). Т. Краснова

4588. Фенилксантоны. Трощенко А. Т., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 4, 967—969

С целью изучения хим. и физиологич. свойств фенилзамещ. ксантона (**I**) синтезированы *о*-(2-бифенил)- (**II**), *о*-(4-бифенил-(**III**) и 5-хлор-*о*-(4-бифенил)-(**IV**)-салициловые к-ты, циклизацией которых получены 2-фенил- (**Iа**), 4-фенил- (**Iб**) и 2-фенил-6-хлор- (**Iв**) ксантоны. От смеси 4,5 *г* *о*-BrC_6H_4COOH (**V**), 1 *г* Na в 20 *мл* спирта, 17 *г* *п*-оксибифенила (**VI**) и 0,1 *г* Cu-порошка отгоняют спирт и остаток нагревают 4 часа при 210—230°, выделяют **III**, т. пл. 148—150° [из бзл. + петр. эф. (1 : 1)]. Аналогично из 4,5 *г* **V** и 17 *г* *о*-оксибифенила получают **II**, выход 8,2 *г*, т. пл. 156—157° (из бзл.). В 50 *мл* CH_3OH растворяют 2,3 *г* Na, 20 *г* **VI** и 8,5 *г* 2,4-дихлорбензойной к-ты; CH_3OH отгоняют, к остатку прибавляют 0,1 *г* Cu-порошка, нагревают 4 часа при 200—230° и выделяют **IV**, т. пл. 222—224° (из лед. CH_3COOH). Кипячением 2 часа бензольных р-ров **II**, **III** и **IV** с P_2O_5 получены **I** (приведено кол-во **II**, **III** или **IV** в *г*, полученное в-во, выход в *г*, т. пл. в °С): 0,14 **II**, **Iб**, 0,13, 131—132 (из CH_3OH); 1,5 **III**, **Iа**, 1,34, 143—145 (из CH_3COOH); 1,6 **IV**, **Iв**, 1,5, 231—232 (из бзл.). При циклизации **II**, **III** и **IV** с помощью H_2SO_4, PCl_5 и $SOCl_2$ **I** образуются с более низким выходом.
Т. Краснова

4589. Синтез 2-винилтиофена и 2-винилдибензотиофена. Андреева И. В., Котон М. М., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 4, 997—1002

Описаны синтезы 2-винилтиофена (**I**) из 2-магниййодтиофена (**II**) и окиси этилена (**III**) и 2-винилдибензотиофена (**IV**) из ацетилдибензотиофена (**V**), восстановленного методом Пондорфа — Меервейна в метилдибензотиенилкарбинол, термически дегидратированный в **IV**. К эфирному р-ру **II** (из 16 *г* Mg и 130 *г* 2-йодтиофена) прибавляют при —10° 70 *г* **III** в C_6H_6, медленно нагревают до кипения, на следующий день смесь разлагают NH_4Cl и получают тиенилэта-

нол, т. кип. 74°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5500, который перегоняют при 40—50 *мм* над KOH, и из дистиллата извлекают эфиром I, выход 50%, т. кип. 65,5—66,5°/48 *мм*, $n^{20}D$ 1,5722, d_4^{20} 1,0410. К смеси 60 *г* дибензотиофена, 40 *г* CH_3COCl, 250 *мл* C_6H_6 и 150 *мл* толуола добавляют (2—3 часа, 0°) 120 *г* $AlCl_3$, размешивают 3—4 дня при 0—10°, разлагают 5%-ной HCl и получают V, выход 20%, т. пл. 111,5—112,5°. 10—15%-ный р-р V в *изо*-C_3H_7-OH нагревают 2—3 часа с 1 молем изопропилата-Al, отгоняют (5—6 час.) смесь ацетона и *изо*-C_3H_7OH, остаток выливают в разб. HCl, продукт извлекают C_6H_6, к р-ру (25—30%-ному) добавляют фенил-β-нафтиламин и по каплям пропускают при 2—5 *мм* через колонку, заполненную Al_2O_3, нагретую при 320 ± 20°/ /5—10 *мм*, продукт перегоняют и получают IV, т. кип. 167°/0,5 *мм*, т. пл. 42° (из CH_3OH).

Д. Витковский

4590. Металлирование тиантрен-5-диоксида *н*-бутиллитием и фениллитием и расщепление тиантрен-5,5,10-триоксида *н*-бутиллитием. Гилман, Сваямпати (Metalation of thianthrene-5-dioxide by *n*-butyllithium and by phenyllithium and cleavage of thianthrene-5,5,10-trioxide by *n*-butyllithium. Gilman Henry, Swayampati Dhairyasheel R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 1, 208—212 (англ.)

Исследованы р-ции тиантрен-5,5-диоксида (I) с *н*-бутиллитием (II) или фениллитием (III) и тиантрен-5,5,10-триоксида (IV) или тиантрен-5,10-диоксида (V) с II. При взаимодействии I и II при —70° и последующем карбоксилировании продукта получен с 41%-ным выходом 4-карбокситиантрен-5,5-диоксид (VI); при т-ре —70° до +25° — смесь VI и 4,6-дикарбокситиантрен-5,5-диоксида (VII), образующегося также с 54%-ным выходом при р-ции I с III при 20°; при всех р-циях I и II значительная часть I возвращается неизмененной. Строение VI подтверждено его окислением в 1-карбокситиантрен-5,5,10,10-тетраоксид (VIII) (полученный также окислением H_2O_2 тиантренкарбоновой-1 к-ты (IX)] и аналогией с образованием 1-аминотиантрена (X) при р-ции продукта металлирования тиантрена III (являющегося, очевидно, 1-тиантрениллитием (XI)) с NH_2OCH_3; строение VII — данными ИК-спектра. Р-ция IV и I при —70° сопровождается отщеплением сульфоксидной группы, поэтому после карбоксилирования продукта получаются 2,2'-дикарбоксидифенилсульфон (XII) и дибензотиофен-5,5-диоксид (XIII), являющийся, очевидно, продуктом циклизации XII. Предположен ионный механизм этой р-ции. При р-ции V с II большая часть V возвращается неизмененной, и в результате карбоксилирования получается немного неустойчивого некристаллизующегося в-ва. Для сравнения с VIII из эфирных р-ров 0,02 молей 2-бромтиантрена и II при —70° получен 2-тиантрениллитий, карбоксилированный в тиантренкарбоновую-2 к-ту, выход 70%, т. пл. 227—228° (из CH_3COOH), окисленную (см. VIII) 30%-ной H_2O_2 в 2-карбокситиантрен-5,5,10,10-тетроксид, выход 87%, т. пл. 302—303°. X превращен диазометодом в 1-хлортиантрен (XIV), окисленный 30%-ной H_2O_2 в 1-хлортиантрен-5,5,10,10-тетроксид, выход 65%, т. пл. 242° (из CH_3COOH). Взаимодействием XI с три-*н*-бутиловым эфиром борной к-ты (XV) или трифенилхлорсиланом (XVI) синтезированы тиантренборная-1 к-та (XVII) и тиантренил-1-трифенилсилан (XVIII). К взвеси 0,04 моля I в 0,2 *л* эфира приливают (0°, 15 мин.) эфирный р-р 0,044 моля II, оставляют на 2 часа при 0°, размешивают 30 мин. без охлаждения, приливают к взвеси CO_2 в эфире, испаряют CO_2, отгоняют эфир, остаток обрабатывают водой, отделяют I, выход 37%, фильтрат подкисляют 10%-ной HCl, и кристаллизацией из CH_3OH разделяют продукт на VI, выход 21,7%, т. пл. 255—256° (из водн. ацетона), и VII, выход 2%, т. пл. 364° (разл.); при —40° выход VII составляет 12%, при 20° 22,7%. Аналогично из 0,2 моля тиантрена (XIX) и 0,3 моля II (40 час., 20°) получают IX, выход 28%, т. пл. 224—225° (из бал.). К горячему р-ру 5 ммолей VI в 20 *мл* CH_3COOH приливают 9 *г* 30%-ной H_2O_2 в 10 *мл* CH_3COOH, смесь кипятят 2 часа и выделяют VIII, выход 99%, т. пл. 307—308°. К р-ру XI (из 0,2 моля XIX и 0,4 моля II) приливают (15 мин., 0—15°) р-р 0,2 моля NH_2OCH_3 в 60 *мл* эфира, размешивают 1 час, подкисляют разб. HCl, в эфирный р-р пропускают HCl и отделяют хлоргидрат X, выход 23 *г*, т. пл. 231° (разл.); X т. пл. 120—121° (из 70%-ного сп.). К 0,1 моля IV в 0,2 *л* эфира добавляют при —70° 0,3 моля II в 0,3 *л* эфира, размешивают 3 часа, продукт карбоксилируют, испаряют CO_2, приливают воду, из органич. слоя выделяют XIII, выход 5%, т. пл. 234°, водн. слой подкисляют 10%-ной HCl и отделяют XII, выход 17%, т. пл. 220—221° (из CH_3COOH). К взвеси 0,03 моля X в 7,5 *мл* HCl и 15 *мл* воды приливают при 0—5° 2,1 $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, затем р-р Cu_2Cl_2, смесь нагревают 30 мин. при 100°, продукт возгоняют и получают XIV, выход 18,6%, т. пл. 85—85,5° (из CH_3OH). К р-ру 0,25 моля XV в 0,2 *л* эфира приливают при —70° р-р XI (из 0,25 моля XIX), размешивают 6 час. при —70°, подкисляют при 20° 10%-ной H_2SO_4, эфирный р-р извлекают 10%-ным р-ром NaOH, который подкисляют и получают XVII, выход 22,2%, т. пл. 147—148° (из бал.). Р-р XI (из 0,2 моля XIX) и 0,23 моля XVI в 0,7 *л* эфира размешивают 48 час. при 20° и получают XVIII, выход 9,5%, т. пл. 190—191,5° (из бзл. или ксилола). Д. Витковский

4591. Дипиррилметаны. Мак-Доналд (Dipyrrylmethanes. MacDonald S. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2659 (англ.)

С целью получения возможных промежуточных в-в для биосинтеза порфиринов дипиррилметан (I R = CO-OH) с 10%-ным NaOH превращен при нагревании (170°, 4 часа) в I (R = H), выход 80%, т. пл. 199° (разл.), который с CH_2N_2 образует тетраметиловый эфир (II), т. пл. 105°. II при р-ции с HCN и HCl дает тетраметиловый эфир I (R = CHO) (III), выход 80%, т. пл. 203°. Уропорфирин (IV) получен из I (R = H) с HCOOH в HBr-CH_3COOH при 100° (выход ~ 20%;

NHCR=CR'CR"=CCH₂C=CR"CR'=CRNH I

N=CBrCR'=CR"C=CHC=CR"CR'=CBrNH·HBr IV,
где R'=CH₂CH₂COOH, R"=CH₂COOH

метиловый эфир, т. пл. ~310°, расщепляется в метиловый эфир копропорфирина IV, т. пл. 284—286°) и также из II с III действием р-ра HBr в CH_3OH при 20° и последующим нагреванием с водн. NaOH (выход ~25%). При этих условиях ни II, ни III отдельно не дают порфирин. I (R = H) был получен также из IV и амальгамы Na. Б. Дубинин

4592. Синтез 3,4-диметилспиробипирролидиниевых солей циклизацией пирролидиналканолов. Мак-Касленд, Просков (Synthesis of 3,4-dimethyl spirobipyrrolidinium salts by cyclization of pyrrolidinealkanols. McCasland G. E., Proskow Stephen), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 2, 122—126 (англ.)

Конденсацией янтарного ангидрида (I) или 2,3-диметил-I (II) с пирролидином (III) или 3,4-диметил-III (IV) синтезированы 4-оксо-4-(пирролидил-1')-масляная к-та (V) и ее гомологи. Восстановлением их метиловых эфиров получены 4-(пирролидил-1')-бутанол (VI) и его диметил- или тетраметилпроизводные, карбинольная группа которых превращена затем в CH_2Br-группу. Циклизацией бромпроизводных полу-

чены спиробипирролидиниевые соли (**VII**). К р-ру 25 *г* **I** в 200 *мл* абс. эфира прибавляют при размешивании 17,8 *г* **III** в 50 *мл* эфира и кипятят 1 час; получают **V**, выход 60%, т. пл. 106,5—108° (из этилацетата; здесь и далее т-ры плавления исправлены, по Кофлеру). Из 26,3 *г* **V** действием CH_2N_2 получен метиловый эфир (**VIII**), выход 17,5 *г*, т. кип. 161°/8 *мм*, d_{20} 1,120, $n^{20}D$ 1,4798. Смесь 8 *г* $LiAlH_4$ и 150 *мл* абс. эфира размешивают при кипении 4 часа, прибавляют р-р 17 *г* **VIII** в 100 *мл* абс. эфира, кипятят 2 часа, разрушают избыток $LiAlH_4$ при 0°, фильтрат извлекают разб. HCl, кислую вытяжку подщелачивают NaOH, насыщают NaCl и извлекают эфиром; получают **VI**, выход 81%, т. кип. 103—104°/7 *мм*, d_{20} 0,943, $n^{20}D$ 1,4705; пикрат, т. пл. 97—98° (из бутанола). Взаимодействием 0,47 *г* **VI** с 0,92 *г* $(C_6H_5)_3$ CHCl в 5 *мл* сухого пиридина получен хлоргидрат 1-(4-трифенилметоксибутил))-пирролидина, т. пл. 194,6—195,5° (из бзл.). Смесь 1,9 *г* **IVa** и 4,7 *мл* HBr (к-ты), насыщ. при 0°, нагревают 3 часа при 150° в запаянной трубке; получают бромгидрат 1-(4-бромбутил)-пирролидин (**IX**), выход 3,8 *г* (неочищ.); хлороплатинат, т. пл. 132,5—135° (из воды). Р-р 0,8 *г* **IX** в 41 *мл* 0,069 *М* р-ра NaOH нагревают 30 мин. при 90—100° и обрабатывают, как указано в аналогичных случаях (см. Ber., 1924, 57, 187); получают **VIIa** (R = R′ = H), выход 97%; пикрат, т. пл. 259—261°. Аналогично осуществлены синтез *мезо-цис*-**VII** (R = = CH_3, R′ = H) (**VIIб**) (из *мезо*-**II** и **VI**), выход 45%, т. пл. 294—298°, (разл.; из ацетона); пикрат, т. пл. 124—125,5°; хлораурат, т. пл. 68—69°, из сп.), через промежуточные продукты *dl-эритро*-2,3-диметил-**V**, выход 99% (неочищ.), т. пл. 132—134° (из этилацетата-бзл.); метиловый эфир, выход 90%, т. кип. 123—124°/1 *мм*, d_{20} 1,060, $n^{20}D$ 1,4728; *dl-эритро*-2,3-диметил-**VI**, выход 78%, т. кип. 81—83°/0,8 *мм*, d_{20} 0,923, $n^{20}D$ 1,4679; пикрат, т. пл. 71,5—75°; тритильное производное, т. пл. 169—173°, *dl-эритро*-2,3-диметил-**IX**, выход 57%, т. пл. 138—144° (из 4-метилпентанона-2 (**X**)); хлораурат, т. пл. 79,5—82° (из сп.), и синтез *dl-транс*-**VII** (R = CH_3, R′ = H) (**VIIa**) (из рацемических **II** и **III**), выход 63%, т. пл. 261—265; хлораурат, т. пл. 97—98° (из сп.), через промежуточные продукты *dl-трео*-2,3-диметил-**V**, выход 70%, т. пл. 104—107° (из этилацетата); метиловый эфир, выход 83%, т. кип. 174—175°/ /12 *мм*, d_{20} 1,058, $n^{20}D$ 1,4724; *dl*-трео-2,3-диметил-**VI**, выход 79%, т. кип. 134—135°/12 *мм*, d_{20} 0,929, $n^{20}D$ 1,4712; пикрат, т. пл. 83—88°; тритильное производное, т. пл. 130—148; *dl-трео*-2,3-диметил-**IX**, выход 36%, т. пл. 130—137° (из **X**); хлораурат, т. пл. 97—99° (из сп.). Синтез **VIIa**, **VIIб** и **VIIв** осуществлен также конденсацией **III** с 1,4-дибромбутаном, *мезо*-1,4-дибром-2,3-диметилбутаном и *dl*-1,4-дибром-2,3-диметилбутаном, выходы равны соответственно 49, 76 и 68%. Конденсацией *мезо*-**II** и *dl*-**IV** получена смесь диастереоизомеров 2,3-диметил-4-оксо-4-(3′,4′-диметилпирролидил-1′)-масляной к-ты (**XI**), вероятно, *dl*-(2,3,3′)- и *dl*-(2,3,4′)-диастереоизомеров, т. пл. 142—147° (из бзл.). Аналогично из *dl*-**II** и *dl*-**IV** получена смесь диастереомеров **XI**, выход 97%, т. пл. 92—105° (из $CHCl_3$), из которой с CH_2N_2 получена смесь диастереомерных метиловых эфиров, выход 85%, т. кип. 133—135°/2 *мм*, d_{20} 1,033, $n^{20}D$ 1,4651; последняя действием $LiAlH_4$ превращена в смесь диастереомеров 2,3-диметил-4-(3′,4′-диметилпирролидил 1′)-бутанола-1 (**XII**), выход 87%, т. кип. 101—102°/2 *мм*; пикрат т. пл. 115—117° (из бзл.). Из пикрата регенерирован, по-видимому, один из диастереомеров **XII**, выход 74%, т. кип. 110—112°/4 *мм*, d_{20} 0,905, $n^{20}D$ 1,4595, из которого, как описано выше, получен чистый *dl*-(2,3′)-диастереомер бромгидрата 1-бром-2,3-диметил-4-(3′,4′-диметилпирролидил-1′ - бутана, т. пл. 152—165° (из **X**), превращенный далее в *dl-транс-транс*-**VII** (R = R′ = CH_3), т. пл. 318° (разл.; из бутанола); пикрат, т. пл. 130—135,5° (из разб. сп.). Аналогично из рацемического **II** и (+)**IV** получены (+)-**XI**, $[\alpha]^{23}D$ + 16,3° (*c* 1; в эфире), ее метиловый эфир, $[\alpha]^{25}D$ + 8,7° (*c* 1; в эфире), и (+)-**XII**, $[\alpha]^{25}D$ +5,7° (*c* 1; в бзл.); пикрат, т. пл. 114,5—117° (из бзл.).

В. Потапов

4593. Реакция замещенных индолов с метилвинилкетонами. Новый синтез 2-метилкарбазола. Шмушкович (The reaction of substituted indoles with methyl vinyl ketone. New synthesis of 2-methylcarbazole. Szmuszkovicz J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2819—2821 (англ.)

Индол (**I**), 2-метил-**I** (**Ia**) и 3-метил-**I** (**Iб**) реагируют с метилвинилкетоном (**II**) в CH_3COOH + $(CH_3CO)_2O$ с образованием 1-(индолил-3)-(**III**), 1-(2-метилиндолил-3)-(**IIIa**) и 1-(3-метилиндолил-2)-бутанона-3 (**IIIб**) соответственно. С худшим выходом **I** и **Ia** реагируют в отсутствие р-рителей. При нагревании **Ia** с **II** в присутствии гидрохинона (280°) с выходом 10% образуется 2-метилкарбазол (**IV**). Из **III** через оксим приготовлен 3-(индолил-3)-1-метилпропиламин (**V**). Приведены данные ИК-спектры **III**, **IIIa**, **б** и **IV**. К р-ру 0,02 моля **I** в 12 *мл* лед. CH_3COOH и 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют 0,06 моля **II**, через 5 мин. нагревают (~100°, 25 мин.), охлаждают, добавляют 100 *мл* воды и через несколько минут отделяют **III**, выход 75%, т. пл. 93—94° (из бзл.-петр. эф.). Из 1 *г* **III**, 10 *мл* спирта, 2 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 3 *г* безводн. CH_3COONa в 10 *мл* воды (нагревание 15 мин.) через 45 мин. выделяют водой оксим **III**, выход 97%, т. пл. 89—111° (из бзл.-петр. эф.), который при восстановлении $LiAlH_4$ в эфире (прибавление при 0° и кипячение 2 часа) дает **V**, выход 95%, светло-желтое масло. К р-ру 0,253 *г* **V** в 1,45 *мл* 1 н. H_2SO_4 + 4 *мл* воды прибавляют 0,21 *г* сульфата креатинина, нагревают до ~60°, добавляют 45 *мл* ацетона и через 2 часа отделяют комплекс $C_{16}H_{25}N_5O_5S \cdot 1{,}5H_2O$, выход 80%, т. пл. 153—156° (из теплой воды) + ацетон). 6,6 *г* **Ia**, 4,2 *г* **II** и 0,3 *г* гидрохинона (155—160° 1,5 часа и 280—290° 20,5 часа) дают **IV**, выход 10,5%, т. пл. 261,5—262,5° (из бзл.). Аналогично **III** из **Ia** получают **IIIa**, выход 84,6%, т. кип. 185°/0,05 *мм*, $n^{27,5}D$ 1,5835. Из 10 *г* **Iб** получают 2,76 *г* **IIIб**, т. кип. 170—175°/0,05 *мм* (очищают нагреванием 0,641 *г* в-ва 5 мин. с р-ром 1 *г* KOH в 10 *мл* CH_3OH + 10 *мл* воды, выход 0,3296 *г*), вероятно, в-во еще содержит примесь N-ацетильного производного.

Б. Дубинин

4594. Некоторые азопроизводные 9-этилкарбазола. Гилман, Ханикатт (Some azo derivatives of 9-ethylcarbazole. Gilman Henry, Honeycutt Julian B., Jr), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 5, 562—564 (англ.)

Сочетанием солей диазония на основе 2,4-динитро- (**I**) и *п*-нитроанилина (**II**) с 9-этилкарбазолом (**III**) получены 3-(2,4-динитрофенилазо)-**III** (**IV**) и 3-(*п*-нитрофенилазо)-**III** (**V**) соответственно. Проведена также р-ция сочетания диазотированного 3-амино-**III** (**VI**) с фенолом (**VII**) и 2-нафтолом (**VIII**) с выделением в последнем случае 3-(2-окси-1-нафтилазо)-**III** (**IX**). Р-р диазосоли из 0,02 моля **I** и нитрозилсерной к-ты фильтруют в р-р 0,02 моля **III** в 150 *мл* спирта + 10 *мл* 10%-ного водн. р-ра NaOH, перемешивают 10 час. и выделяют **IV**, выход 0,7%, т. пл. 214—215° (разл., из лед. CH_3COOH). Р-р диазосоли из 0,01 моля **II** и HCl фильтруют в р-р 0,01 моля **III** в 50 *мл* лед. CH_3COOH при 14°, через 30 мин. добавляют 0,2 моля безводн. CH_3COONa, перемешивают 5 час., выход **V** 1,4%, т. пл. 183—184° (из лед. CH_3COOH). Р-р диазосоли из 0,01 моля **VI** в HCl фильтруют в р-р 0,01 моля **VII**, 0,072 моля NaOH и 0,036 моля безводн. Na_2CO_3 в 50 *мл* воды при 1°, перемешивают 6 час., подкисляют 3 н. HCl и при 0° отделяют осадок, обрабатывают его спирт. р-р углем, выливают в воду, извлекают C_6H_6, снова обрабатывают

углем, выход 7,9%, т. пл. 130—132° (разл., из бзл.), анализ по N сильно занижен. Р-р диазосоли из 0,01 моля VI в HCl фильтруют в р-р 0,01 моля **VIII**, 0,072 моля NaOH и 0,036 моля безводн. Na_2CO_3 в 50 *мл* воды, перемешивают 6 час. при 5° и 4 часа при ~20° и после хроматографии выделяют **IX**, выход 19,1%, т. пл. 179—181°. С. Гурвич

4595. **Некоторые ароматические и гетероциклические производные карбазола.** Гилман, Ханикатт (Some aromatic and heterocyclic derivatives of carbazole. Gilman Henry, Honeycutt Julian B., Jr), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 2, 226—227 (англ.)

Действием на карбазол (I) галоидных соединений в присутствии безводн. K_2CO_3 и Cu-бронзы синтезированы 9-*n*-дифенилил-(IIа), 9-пиридил-2'-(IIб) и 9-хинолил-2'-карбазолы (IIв), а также 4,4'-*бис*-(карбазолил-9)-бифенил (III) и *n*-*бис*-(карбазолил-9)-бензол (IV). Неудачны были попытки получить 9-(*n*-диметиламинофенил)-карбазол. Ранее описанный метод (Tucker, Stevens, J. Chem. Soc., 1923, **123**, 2140) не пригоден для синтеза **IIб, в.** Смесь **I**, *n*-бромбифенила, K_2CO_3 (по 0,1 моля) и 0,2 *г* Cu в 250 *мл* лигроина (т. кип. 190—210°) кипятят 12 час. (ловушка для влаги), р-ритель отгоняют с паром, остаток экстрагируют горячим C_6H_6, остаток после отгонки C_6H_6 хроматографируют в 300 *мл* смеси C_6H_6-петр. эфира (2 : 1) на Al_2O_3, вымывают C_6H_6-петр. эфиром (1 : 1), главную фракцию (т. пл. 81—165°) экстрагируют спиртом, в остатке **IIа**, выход 10%, т. пл. 224—226° (из петр. эф.-бзл.). 0,0598 моля **I**, 0,025 моля *n*-дийодбензола, 0,1 моля K_2CO_3, 1 *г* Cu в 200 *мл* лигроина кипятят 24 часа, отгоняют с паром, из остатка горячим C_6H_6 экстрагируют **IV**, выход 39%, т. пл. 320—322° (из маточного р-ра выделяют еще 15% **IV**). Аналогично из 0,11 моля **I**, 0,05 моля 4,4'-дибромбифенила, 0,11 моля K_2CO_3, 1 *г* Cu и 2,7 *г* J_2 в 250 *мл* нитробензола (кипячение 24 часа) получают **III**, выход 13%, т. пл. 282,5—284° (из бзл. и экстракция горячим сп.). Также из 0,05 моля **I**, 2-бромпиридина, K_2CO_3 (по 0,075 моля), 1 *г* Cu и 1,9 *г* J_2 в 200 *мл* лигроина (кипячение 24 часа) выделяют **IIб**, выход 13%, т. пл. 93—95° (из сп. и затем петр. эф.). Смесь 0,1 моля **I**, 2-хлорхинолина, K_2CO_3, J_2 (по 0,015 моля) и 2 *г* Cu кипятят 48 час., экстрагируют горячим C_6H_6, упаривают, р-р остатка в горячем спирте охлаждают и сливают со смолы в равный объем воды и получают **IIв**, выход 10%, т. пл. 93—94° (из петр. эф.). Сняты ИК-спектры полученных в-в. Б. Дубинин

4596. **Циклизация 1,8-ди- и 1,4,5,8-тетра-(α-антрахинониламино)-антрахинона с образованием производных карбазола.** Брэдли, Пандит (The cyclisation of 1 : 8-di- and 1 : 4 : 5 : 8-tetra-(α-anthraquinonylamino) anthraquinone to derivatives of carbazole. Bradley William, Pandit P. N.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 819—826 (англ.)

В продолжение опубликованной ранее работы (РЖХим, 1956, 43170) нагреванием с $TiCl_4$ подвергнут циклизации 1,8-ди-(α-антрахинониламино)-антрахинон (**I**, **II** — антрахинон). Продуктом р-ции является 21,23-дигидробиснафто-[2',3',6,7]-индоло-[2,3-a,2',3'-j]-антрацентрихинон-5,10,15,20,22,24 (**III**); замыкание легче протекает при применении $AlCl_3$. Аналогично из 9,11-ди-(α-антрахиониламино)-производного **III** (**IV**) получено в-во, которому приписано строение тетракарбазолпентахинона (**V**). 28 *г* 1-хлор-8-нитро-**II**, 22 *г* амино-**II**, 6 *г* Na_2CO_3 и 1 *г* Cu-бронзы кипятят 12 час. в 500 *мл* $C_6H_5NO_2$ (**VI**) и получают 8-нитро-1,1'-диантрахинониламин, выход 28 *г* (неочищ.) 8 *г* последнего кипятят 2,5 часа с 40 *мл* $TiCl_4$ в 150 *мл* *o*-$Cl_2C_6H_4$ (**VII**), продукт р-ции (10,2 *г*) нагревают 1 час с 10 *г* CrO_3 в 150 *мл* CH_3COOH и получают замещ. динафто-[2,3-a,2',3'-i]-карбазолдихинон-5,10,15,17 (**VIII**, R = NO_2, R' = R'' = H) (**VIIIа**). 2,2 *г* **VIIIа** кипятят 4 часа с 8 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ в 10 *мл* воды и 50 *мл* спирта; выход **VIII** (R = NH_2, R' = R'' = H) (**VIIIб**) 1,5 *г*. Для дезаминирования **VIIIб** к р-ру 0,5 *г* этого в-ва в 10 *мл* конц. H_2SO_4 прибавляют при 0° за 30 мин. 0,25 *г* $NaNO_2$, через 4 часа выливают на лед, выделившуюся соль диазония размешивают 3 часа при 0° с 70 *мл* 30%-ной H_3PO_2 и отделяют **VIII** (R = R' = R'' = H) (**VIIIв**) выход 0,4 *г*; **VIIIв** получают также при циклизации ди-α-антрахинониламина действием $AlCl_3$. 0,5 *г* **VIIIб**, 0,3 *г* 1-хлор-**II**, 0,1 *г* Na_2CO_3 и небольшое кол-во Cu-бронзы кипятят 20 час. в 6 *мл* **VI** и осадок **VIII** (R = α-антрахинониламино, R' = R'' = H) (**VIIIг**) кристаллизуют из $Cl_3C_6H_3$. 0,05 *г* **VIIIг** и 4 *мл* $TiCl_4$ кипятят 3 часа в 15 *мл* **VII**, осадок нагревают 6 час. при 70° с щел. р-ром NaOCl и получают **III**. 27,7 *г* 1,8-дихлор-**II**, 45 *г* 1-амино-**II**, 12 *г* Na_2CO_3 и 2 *г* Cu-бронзы кипятят 36 час. в 500 *мл* **VI**; выход **I** 55 *г*. 2 *г* **I** нагревают 15 мин. при 260° с 18 *г* $AlCl_3$ и плав обрабатывают кипящей разб. HCl; полученный **III** кристаллизуют из **VI**. 7 *г* 1,4,5,8-тетраамино-**II**, 30 *г* 1-хлор-**II**, 5 *г* CuCl и 24 *г* CH_3COOK кипятят 24 часа в 600 *мл* **VI** и получают 1,4,5,8-тетра-(α-антрахинониламино)-**II** (**IX**), выход 5,2 *г* (неочищ.).

IX получают также при кипячении 8,3 *г* 1,4,5,8-тетрахлор-**II**, 25 *г* 1-амино **II**, 7 *г* Na_2CO_3 и 0,5 *г* Cu-бронзы в 600 *мл* **VI**, выход 20,7 *г* (неочищ.). Через смесь 40 *г* 1,8-дибензамидо-**II**, 20 *г* CH_3COONa, 320 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 350 *мл* **VI** при 120—130° пропускают 6 час. ток сухого Cl_2 и отделяют 1,8-дибензамидо-4,5-дихлор-**II** (**X**), выход 35,5 *г* (неочищ.), т. пл. 335° (из **VII**). После упаривания маточного р-ра от **X** выделяют 6 *г* неочищ. 1,8-дибензамидо-2,5-дихлор **II** (**XI**), т. пл. 295° (из C_6H_5Cl). 10,2 *г* **X** гидролизуют нагреванием на водяной бане (4 часа) с 100 *мл* конц. H_2SO_4 и выливают в ледяную воду; выход 1,8-диамино-4,5-дихлор-**II** (**Xа**) 6 *г* (неочищ.), т. пл. 314° (из **VII**). 3 *г* **XI** нагревают 12 час. на водяной бане с 10 *мл* конц. H_2SO_4; выход 1,8-диамино-2,5-дихлор-**II** (**XIа**) 1,7 *г*, т. пл. 222° (из **VII**, с последующим хроматографированием на Al_2O_3). При дезаминировании **Xа** и **XIа** в условиях, аналогичных указанным для **VIIIб**, образуются соответственно 1,8-дихлор-**II**, т. пл. 202° (из CH_3COOH), и 1,6-дихлор-**II**, т. пл. 204,5° (из CH_3COOH). 24 *г* **X**, 24 *г* 1-амино-**II**, 18 *г* Na_2CO_3 и 5 *г* Cu-бронзы кипятят 24 часа в 400 *мл* **VI** и получают 32,5 *г* неочищ. 1,8-ди-(α-антрахинониламино)-4,5-дибензамидо-**II** (**XII**). 10 *г* **XII** нагревают (2,5 часа, 150—160°) с 30 *г* $AlCl_3$ в 75 *мл* пиридина, прибавляют к смеси 600 *мл* воды и 100 *мл* конц. HCl и отфильтровывают выделяющееся 9,11-дибензамидопроизводное **III**. 15 *г* этого производного растворяют в 100 *мл* конц. H_2SO_4, нагревают 12 час. на водяной бане, выливают в воду и отфильтровывают 9,11-диаминопроизводное **III** (**XIII**), выход 11,5 *г*; **XIII** может быть очищен переосаждением водой из его р-ров в конц. H_2SO_4. При дезаминировании 1,5 *г* **XIII** в условиях, аналогичных указанным для **VIIIб**, получено 1,3 *г* **III**, 1 *г* **XIII**, 1 *г* 1-хлор-**II**, 0,2 *г* CH_3COOK, 0,1 *г* Cu-бронзы, 0,1 *г* $(CH_3COO)_2Cu$ и 30 *мл* **VI** нагревают 24 часа

при 170—230° и 24 часа при 230°; выход **IV** 0,9 *г*. 0,5 *г* **IV** кипятят 2 часа с 5 *мл* $TiCl_4$ в 20 *мл* **VII** и отфильтровывают образовавшийся **V**. 16 *г* 4,5-ди-(α-антрахиноиламино)-1,8-дибензамидо-**II** размешивают 12 час. с 100 *мл* конц. H_2SO_4, разбавляют 35 *мл* воды, перемешивают еще 12 час., отфильтровывают выделившийся сульфат, нейтрализуют разб. NH_4OH и получают 8,4 *г* (неочищ.) 1,8-диамино-4,5-ди-(α-антрахинониламино)-**II** (**XIV**). При дезаминировании 1,5 *г* **XIV** в условиях, аналогичных указанным для **VIIIб**, получено 1,3 *г* **I**. 1,2 *г* **XIV**, 1,2 *г* 1-хлор-**II**, 0,2 *г* Na_2CO_3, 0,1 *г* Cu-бронзы и 100 *мл* **VI** кипятят 48 час., отгоняют **VI** с паром, остаток кипятят с разб. HCl, непрореагировавшие исходные извлекают 1,2,4-$Cl_3C_6H_3$ и получают **IX**. В смесь 6 *г* 1,5-дибензамидо-**II**, 3 *г* CH_3COONa, 50 *мл* CH_3COOH и 100 *мл* **VI** при 150° пропускают 3,5 часа ток сухого Cl_2; по охлаждении выделяется 1,5-дибензамидо-4,8-дихлор-**II** (**XV**), выход 5,5 *г*, т. пл. 340° (из **VII**). При кипячении (12 час.) 1 *г* **XV** с 50 *мл* 20%-ного спирт. р-ра KOH образуется 1,5-диамино-4,8-дихлор-**II**, т. пл. 305° (из **VII**). Попытка гидролизовать **XV** (2,5 *г*) действием конц. H_2SO_4 (15 *мл*) при ~ 20° (2 часа) привела к отщеплению воды и образованию соединения (**XVI**), которому авторы приписывают строение 6,12-дихлор-2,8-дифенилантра-[-9,1-d′,e′, 10,5-ed]-ди-*м*-оксазина; **XVI** выделен из реакционного р-ра выливанием в воду, т. пл. >400° (из 1,2,4-$Cl_3C_6H_3$). Конденсацией 4 *г* **XV** с 3,7 *г* 1-амино-**II** в присутствии 1 *г* Na_2CO_3 и 0,5 *г* Cu-бронзы при кипячении (18 час.) в 50 *мл* **VI** синтезирован 1,5-ди-(α-антрахинониламино)-4,8-дибензамидо-**II**, выход 6 *г*. Это в-во при нагревании с $AlCl_3$ в пиридине (140°, 1 час) остается неизмененным; при нагревании с конц. H_2SO_4 на водяной бане (6 час.) превращается в 1,5-диамино-4,8-ди-(α-антрахинониламино)-**II**), который дезаминируется в условиях, аналогичных указанным для **VIIIб**, с образованием 1,5-ди-(α-антрахинониламино)-**II**. 3,1 *г* 1,4-диамино-2,3-дихлор-**II** (т. пл. 296°), 4,9 *г* 1-хлор-**II**, 1,1 *г* Na_2CO_3, 0,2 *г* Cu-бронзы и 50 *мл* **VI** кипятят 18 час., осадок (3,8 *г*) растворяют в конц. H_2SO_4, постепенно прибавляют воду, перемешивают 12 час. и отфильтровывают выделившийся 1,4-ди-α-антрахинониламино-2-хлор-3-окси-**II** (**XVII**). 5 *г* **XVII** осторожно нагревают с 12 *мл* $TiCl_4$ в 120 *мл* **VII** и после того как затихнет бурная р-ция, происходящая при т-ре кипения, нагревают еще 3 часа; получают **VIII** (R = R″ = = H, R′ = Cl), выход 5,2 *г*. Сходным образом из 5 *г* 4,4′-динитро-1,1′-диантрахиниониламина синтезируют **VIII** (R = H, R′ = R″ = Cl), выход 4,2 *г*. Приведены положения полос в видимом и УФ-спектрах соединений **I**, **III** и **VIIIв**. Г. Браз

4597. Синтез производных пиперидина. Сугасава, Дэгути (二, 三のピペリジン誘導體の合成·菅澤重彥, 出口義雄), 藥學雜誌, Якутаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 8, 968—970 (японск.)

Хлорметилаты амидов никотиновой и изоникотиновой к-т гидрируют над Pt из PtO_2. Полученные амиды 1-метилпиперидинкарбоновых к-т (АК) нагревают с $(CH_3CO)_2O$, получают нитрилы, которые восстанавливают посредством $LiAlH_4$ в аминометил-1-метилпиперидины (АП). При действии на АП диметил- и диэтилкарбамилхлоридов (**I** и **II**) получают 1-метил-3-диалкилуреидометилпиперидины (**III**) и 1-метил-3-диалкилуреидометилпиперидины (**IV**) $C_8H_{15}ON_2R_2$. Расщепление АК по Гофману дает 1-метил-3 или 4-аминометилпиперидины (АМ), которые с **I** и **II** дают 1-метил-3- или 4-диалкилуреидометилпиперидины (**V** и **VI**) $C_7H_{13}ON_2R_2$. К р-ру 1 моля АП или АМ в эфире за 1 час при 0—20° добавляют 2 моля **I** или **II** и кипятят 10 час. Получают **III**, R = CH_3, т. пл. 66—69°, R = C_2H_5, масло; **IV**, R = CH_3, т. пл. 40—44°; хлоргидрат, т. пл. 230°, R = C_2H_5, т. пл. 66—68°; **V**, R = CH_3, т. пл. 110—112°, R = C_2H_5, масло; пикролонат, т. пл. 195—197° (из эф.); **VI**, R = CH_3, т. пл. 138—139°, R = C_2H_5, 89—90°. Н. Швецов

4598. Получение некоторых винилпиперидинов. Коэн, Минск (The preparation of some vinylpiperidines. Cohen H. L., Minsk L. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 7, 1759—1762 (англ.)

Описан синтез 2-винилпиперидина (**I**) и N-метил-**I** (**II**) по схемам: 1) 2-винилпиридин (**III**) + $(CH_3)_2NH$ → 2-(β-диметиламиноэтил)-пиридин (**IV**) → 2-(β-диметиламиноэтил)-пиперидин (**V**) → N-ацетил-**V** (**VI**) → йодметилат **VI** (**VII**) → [хлоргидрат хлористого β-пиперидил-(2)-этилтриметиламмония (**VIII**)] → **I** → **II** или 2) 2-(β-хлорэтил)-пиперидин (**IX**) + $(CH_3)_3N$ → (**VIII**) → **I** → **II**. Аналогично синтезированы 4-винилпиперидин (**X**) и 1-метил-**X** (**XI**). Винилпиперидины не подвергаются полимеризации даже под влиянием катализаторов (перекиси бензоила, азобисизобутиронитрила, BF_3, H_2SO_4, окислительно-восстановительной системы персульфат — бисульфит). Смесь 0,62 моля **III**, 1 *г* гидрохинона и 100 *г* безводн. $(CH_3)_2NH$ нагревают в бомбе 18 час. при 140—150°; получают **IV**, выход 68%, т. кип. 104—105°/20 *мм*; монопикрат, т. пл. 84,5—85° (из бзл.-эф.); дипикрат, т. пл. 184—185° (из диоксана). Аналогично из 4-винилпиридина получают 4-(β-диметиламиноэтил)-пиридин (**XII**), выход 83%, т. кип. 108—109,5°/14 *мм*; монопикрат, т. пл. 105,5—106° (из сп.); дипикрат, т. пл. 159—160° (из диоксана). Смесь 0,12 моля **XII** и 150 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют над 1 *г* Pt (из PtO_2) при 60° 3 часа; получают 4-(β-диметиламиноэтил)-пиперидин (**XIII**), выход 66%, т. кип. 103—104°/ /17 *мм*; дипикрат, т. пл. 188—189° (из сп.). Аналогично из **IV** получен **V**, выход 70%, т. кип. 80—81°/9 *мм*; дипикрат, т. пл. 175—175,5° (из диоксана). Смесь 0,1 моля хлоргидрата **IX**, 0,5 моля безводн. $(CH_3)_2NH$ и 60 *мл* абс. спирта нагревают в трубке 12 час. при 120—130°, отделяют $(CH_3)_2NH \cdot HCl$, фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в 25 *мл* воды, обрабатывают при <10° 20 *мл* 50%-ного NaOH и извлекают эфиром; получают **V**, выход 54%. Р-р 1,4 моля $(CH_3CO)_2O$ в 350 *мл* эфира прибавляют за 0,5 часа к р-ру 0,7 моля **V** в 1 *л* эфира, кипятят 1 час, упаривают, остаток растворяют в воде, обрабатывают безводн. K_2CO_3 и извлекают диоксаном; получают **VI**, выход 72%, т. кип. 91—92°/0,1 *мм*; пикрат, т. пл. 162—163 (из сп.). Аналогично из **XIII** получен 1-ацетил-**XIII** (**XIV**), выход 85%, т. кип. 131,5—131,7°/1 *мм*; пикрат, т. пл. 114—116° (из сп.). К р-ру 0,5 моля **VI** в 500 *мл* ацетона прибавляют при охлаждении и размешивании р-р 1 моля CH_3J в 350 *мл* ацетона и оставляют на ~ 12 час.; получают **VII**, выход 100%, т. пл. >250°. Аналогично получают йодметилат **XIV**, выход 95%. Р-р 0,2 моля **VII** в 500 *мл* HCl (1 : 1) кипятят 72 часа, упаривают в вакууме, остаток растворяют в 100 *мл* воды и обрабатывают суспензией Ag_2O (из 120 *г* $AgNO_3$) в 750 *мл* воды, размешивают 1 час, фильтруют и фильтрат отгоняют досуха. Первые 750 *мл* дистиллята отбрасывают, остальное насыщают K_2CO_3 и извлекают эфиром (50 *мл* × 3); получают **I**, выход 55%, т. кип. 141—142°, 68—69°/58 *мм*, 54°/25 *мм*, 47°/17 *мм*, $n^{25}D$ 1,4639; пикрат, т. пл. 142,5—143,5° (из бзл. и из сп.). Аналогично получают **X**, выход 45%, т. кип. 75,5—76,1°/54 *мм*, 54,5—55°/18 *мм*, $n^{25}D$ 1,4674; пикрат, т. пл. 136,5—137,5° (из сп.). Смесь 0,15 моля хлоргидрата **IX**, 0,84 моля безводн. $(CH_3)_3N$ и 100 *мл* абс. CH_3OH нагревают в бомбе 12 час. при 125°, упаривают в вакууме, остаток растворяют в 50 *мл* воды, обрабатывают Ag_2O (из 100 *г* $AgNO_3$), фильтрат после отделения Ag-солей перегоняют и из дистиллята описанным выше образом выделяют **I**, выход 20%. Аналогично получают **X**, выход 35%. Смесь 0,2 моля **I**, 0,5 моля 90%-ной HCOOH и 26 *г* 37%-ного формалина нагревают 8 час. при ~ 100°, прибавляют по охлаждении 40 *мл* 6 н. HCl, упаривают в

вакууме, остаток обрабатывают при <30° 20 *мл* 50%-ного NaOH и извлекают эфиром; получают **II**, выход 14 *г*, т. кип. 59—59,6°/40 *мм*; пикрат, т. пл. 150—151° (из сп.). Аналогично получают **XI**, выход 60%, т. кип. 62—62,2°/40 *мм*; пикрат, т. пл. 143—144° (из сп.). Л. Яхонтов

4599. О некоторых N-замещенных 4-этинилпиперидинолах-4. Да-Ре (Su alcuni 4-etinil-piperidin-4-oli-N-sostituiti. Da Re P.), Farmaco. Ed. scient., 1957, **12**, № 1, 34—40 (итал.; рез. англ.)

Присоединением ацетилена к соответствующим N-алкилпиперидонам получен ряд N-алкил-4-этинилпиперидинолов-4 (**I**), которые при испытании на крысах оказались практически лишенными анальгетич. активности. К 40 *г* порошка KOH в 300 *мл* эфира при —10° и при одновременном пропускании C_2H_2 1,5 часа добавляют 20 *г* N-бутилпиперидона-4, пропускание C_2H_2 продолжают еще 2,5 часа, через 12 час. выделяют 12,8 *г* **I** (алкил — C_4H_9), т. кип. 100°/2 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 174—175°. Аналогично получают **I** (приведены алкил, выход **I** в *г* на 1 *г* исходного в-ва, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. **I** и т. пл. в °C хлоргидрата): CH_3, 6/10, —, 124—125 (из лигр.), 197—198,5; C_2H_5, 9,1/15, 81—83/15, 88—90, 146,5—148,5; C_3H_7, 8/23, 95/2, —, 189—190; *изо*-C_3H_7, 14,5/30, 94—96/2, 105—105,5, 181—183; $C_6H_5CH_2$, 23/25, 160—161/7, —, 210—211,5. 6 *г* **I** (алкил — C_2H_5) нагревают 2 часа на водяной бане с 10 *мл* C_5H_5N и 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$, через 12 час. получают 3,9 *г* ацетата, т. кип. 87—90°/2 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 236°. С. З.

4600. Частичное каталитическое гидрирование четвертичных солей пиридиния и изохинолиния. Шёпф, Херберт, Рауш, Шрёдер (Partielle katalytische Hydrierung von quartären Pyridinium- und Isochinolinium-Salzen. Schöpf Clemens, Herbert G., Rausch R., Schröder G.), Angew. Chem., 1957, **69**, № 11, 391—392 (нем.)

Найдено, что р-ры ω-алкиламиновалериановых альдегидов (**I**), реагирующих в таутомерной форме N-алкил-2-оксипиперидинов (**Ia**) или гидроокисей N-алкилтетрагидропиридиния (**Iб**), получаются легко и с хорошим выходом при гидрировании солей N-алкилпиридиния (**II**) в водн. или спирт. р-ре в присутствии 1 *экв* едкой щелочи. Гидрирование проводят при 0—5°, лучше всего над скелетным Ni, и обрывают процесс после поглощения 2 молей H_2. Наличие в полученных р-рах **Ia** или **Iб** доказано тем, что при прибавлении CH_3COCH_2COOH или $C_6H_5COCH_2COOH$ в физиологических условиях образуются с выходом ~ 60% N-алкилпиперидины, содержащие в положении 2 остаток CH_3COCH_2— или же $C_6H_5COCH_2$—. При прибавлении к р-ру **II** (алкил — CH_3) (**IIa**) после гидрирования добавочного кол-ва щелочи и извлечения эфиром, вместо ожидаемого N-метилтетрагидропиридина (**III**) получают 3-(N- метилпиперидил- 2)-N- метилтетрагидропиридин (**IV**), выход 70%, т. кип. 124°/13 *мм*. При конденсации р-ра **IV** в к-те с CH_3COCH_2COOH в физиологических условиях, происходит распад **IV** на 2 моля **Ia** или **Iб**, у которых алкил — CH_3, и образуется метилизопельтьерин, выход 88%. Р-р соли N-метилизохинолиния (**V**) при частичном гидрировании в условиях, указанных для **II**, после поглощения 1 моля H_2 содержит N-метил-3-окси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (**VI**) или четвертичную соль N-метилдигидроизохинолиния (**VIa**), так как при конденсации с $C_6H_5COCH_2COOH$ образуется N-метил-3-фенацил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин. Следовательно, частичное гидрирование **V** в щел. р-ре протекает таким образом, что в находящемся в равновесии с **V** N-метил-1-окси-1,2-дигидроизохинолине (**VII**) OH-группа замещается на атом H и **VII** превращается в N-метил-1,2-дигидроизохинолин, который при дальнейшей обработке р-ра образует равновесную систему **VI** ⇄ **VIa**. При гидрировании **IIa** в щел. р-ре в первоначально образующемся N-метил-2-окси-1,2-дигидропиридине OH-группа также замещается на атом H с образованием в качестве промежуточного продукта N-метил-1,2-дигидропиридина, который гидрируется далее в **III** и затем превращается в **Ia** или **Iб** или **IV**. Г. Браз

4601. Синтез пиридина из ацетондикарбоновой кислоты. Дашкевич Б. Н., Оробченко Е. В., Научн. зап. Ужгородск. ун-т, 1955, **12**, 28—32

Описан синтез пиридина (**I**) из лимонной к-ты (**II**). Нагреванием **II** с олеумом получают ацетондикарбоновую к-ту (**III**), выход 83%. В охлажд. конц. NH_4OH вносят **III** и р-р полученной NH_4-соли **III** перегоняют из реторты; получают имид **III** (**IV**), выход 70%, т. пл. 93—95° (разл.); пикрат, т. пл. 280—282°. Смесь 10,7 *г* **IV** и 15 *г* Zn-пыли нагревают 15 мин. при 500° в автоклаве и извлекают по охлаждении эфиром; получают **I**, выход 57% (на **III**) или 35,2% (на **II**). А. Травин

4602. Алкилпиридины. Расширение метода алкилирования с помощью амида натрия в жидком аммиаке. Лохт, Чивенс (Alkylpyridines. Extension of the sodamide-liquid ammonia alkylation method. Lochte H. L., Cheavens Tom H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 7, 1667—1669 (англ.)

Ранее описанный метод алкилирования боковых цепей алкилпиридинов (Brown H. C., Murphy W. A., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 3308) $NaNH_2$ в жидком NH_3 распространен на метилирование (CH_3J) 2,3-, 2,4-, 2,5- и 2,6-диметилпиридинов (**Ia — г**). Показано, что β-CH_3-группы в **Ia** и **Iв** менее активны, чем α-CH_3-группы, а в **Iб** более активной является γ-CH_3-группа. 3-метилпиридин (**II**) алкилируется C_2H_5Br с образованием 3-пропилпиридина (**III**) наряду с 3-(пентил-3)-пиридином. Перечисляются **I**, число молей **I**, CH_3J и $NaNH_2$, время добавления CH_3J в минутах, продукт р-ции, процент превращения, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$, т. пл. пикрата в °C: **а**, 0,34, 0,33, 0,35, 30 (размешивание 1 час), 2-этил-3-метилпиридин, 60, 89, 5—90,0/74, 1,5012, 138—140; **б**, 0,37, 0,66 (2 порции, через 30 мин.), 0,70, 75, 2-метил-4-(пропил-2)-пиридин, —, 98—99/40, 1,4939, 119—121; **б**, 1, 1, 1, 20, 2-метил-4-этилпиридин, 87, 178/760, —, 140—142; **в**, 0,34, 0,69 (2 порции, через 30 мин.), 0,70, 60, 2-этил-5-метилпиридин, 53, 86/40, —, 142,5—144,0 и вторично 149,5—150,5; **г**, 0,37, 0,66 (2 порции, через 1 час), 0,70, 130, 2-этил-6-метилпиридин, 56, 77/40, 1,4920, 127—130 (побочно получается 2,6-диэтилпиридин, выход 26%, т. кип. 91°/40 *мм*, $n^{25}D$ 1,4890; пикрат, т. пл. 115—117°); **II**, 0,69, 0,70, (C_2H_5Br), 0,70, 45, **III**, 63, 94/40, 1,4931, 100,5—101,5. Б. Дубинин

4603. О некоторых химических особенностях 2,6-дихлорпроизводных пиридина. Яхонтов Л. Н., Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 5, 1088—1089

3-этил-, 3-винил-, 3-(β-оксиэтил), 3-(β-метоксиэтил)-, 3-(β-ацетоксиэтил)-, 3-(β-хлорэтил)-, 3-карбокси-(**I**), 3-карбэтокси- и 3-ацетил-4-метил-2,6-дихлорпиридин, в отличие от соответствующих им соединений, не содержащих галоида в положениях 2 и 6, не дают солей с минер. к-тами, не образуют пикратов и N-окисей и при многочасовом кипячении в ацетоновом р-ре с CH_3J не превращаются в йодметилаты. Содержащаяся в положении 4 у названных 2,6-дихлорпроизводных пиридина CH_3-группа нереакционноспособна. Так, эти соединения не конденсируются с альдегидами и мезоксалевым эфиром и не изменяются при нагревании с SeO_2, тогда как, напр., 3-(β-ацетоксиэтил)-4-метилпиридин при кипячении с SeO_2 в толуоле (25 мин.) окисляется в 3-(β-ацетоксиэтил)-изоникотиновую к-ту, т. пл. 155—156° (из толуола). Далее, в то время как 4-метилникотиновая к-та при действии $SOCl_2$ превращается в хлорангидрид 4-трихлорметилникотиновой к-ты (Преображенский Н. А., Беэр А. А., Ж. общ. химии, 1945, **15**, 667), при р-ции **I** с $SOCl_2$ в тех же условиях CH_3-груп-

па остается незатронутой и образуется только хлорангидрид **I**, последний действием абс. спирта превращен в этиловый эфир **I**, выход 91%. 2-хлор-4-метил-3-(β-хлорэтил)-пиридин способен давать хлоргидрат, устойчивый на воздухе, но легко гидролизуемый водой.

Г. Браз

4604. Третичные аминоалкилкарбинолы и родственные им соединения. Часть V. Антигистаминные препараты. Стереохимия *цис*- и *транс*-3-фенил-3-пиридилаллиламинов. Адамсон, Баррет, Биллингхерст, Джонс (Aminoalkyl tertiary carbinols and derived products. Part V. Antihistamines. The stereochemistry of *cis*- and *trans*-3-phenyl-3-pyridylallylamines. Adamson D. W., Barrett P. A., Billinghurst J. W., Jones T. S. G.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2315—2326 (англ.)

Показано, что при дегидратации (H_2SO_4) 1-*n*-хлорфенил-1-(2′-пиридил)-3-пирролидинопропанола-1 (**I**) образуется смесь *цис*- и *транс*-1-*n*-хлорфенил-1-(2′-пиридил)-3-пирролидинопропенов-1 (*цис*-**II**, *транс*-**II**) (*цис*- и *транс*- в отношении N-содержащих групп). *Транс*-**II** (препарат «405*C*49») обладает высокой антигистаминной активностью, *цис*-**II** почти не активен (см. Nature, 1951, **168**, 204, а также часть III, J. Chem. Soc., 1950, 1039). Содержание *транс*-**II** в смеси возрастает с увеличением продолжительности р-ции, т-ры и конц-ии H_2SO_4. Показано, что при нагревании *цис*-**II** с H_2SO_4 он переходит в *транс*-**II**. Оба стереоизомера при окислении (CrO_3 или $KMnO_4$) образуют 2-*n*-хлорбензоилпиридин (**III**), а при гидрировании — 1-*n*-хлорфенил-1-(2′-пиридил)-3-пирролидинопропан (**IV**), что подтверждает *цис*-*транс*-изомерию. При нагревании с $(CH_3CO)_2O$ *транс*-**II** не изменяется, а *цис*-**II** образует 3-ацетил-1-*n*-хлорфенилпирроколин (**V**). Конфигурации стереоизомерных **II** определены с помощью УФ-спектров, исходя из того, что C_5H_4N-группа и *n*-ClC_6H_4-группа обе сразу не могут находиться в одной плоскости с C=C-связью и, следовательно, в сопряжении с ней. Н-атомы CH_2—NC_4H_8-группы еще увеличивают пространственные препятствия, взаимодействуя с группой, стоящей в *цис*-положении к ним. Нарушение копланарности сказывается на УФ-спектрах. Стереоизомеру, спектр которого оказался похожим на спектр винилпиридина (**VI**), приписана *транс*-конфигурация, а стереоизомеру, спектр которого напоминал спектр *n*-хлорстирола (**VII**), — *цис*-конфигурация (приведены кривые поглощения, как и в остальных случаях). Показано, что спектр монохлоргидрата (ХГ) *транс*-**II** (в воде) не отличается от спектра *транс*-**II**. Это объяснено тем, что ХГ образуется за счет C_4H_8N-группы, несопрягающейся с C=C-связью. В кислом р-ре максимум (281 *mμ* для *транс*-**II**) сдвигается в сторону длинных волн, а интенсивность возрастает, что характерно и для **VI**. Спектры *цис*-**II** в щел. и кислом р-рах почти не отличаются, так как C_5H_4N-группа не участвует в сопряжении. Определена основность двух аминогрупп стереоизомерных **II**: для C_4H_8N-группы в *транс*-**II** p*K* 9,46 ± 0,03, в *цис*-**II** 9,51 ± 0,07 (25°, ионная сила 0,05); для C_5H_4N-группы в *транс*-**II** 3,21, в *цис*-**II** 2,47 (25°, ионная сила 0). Показано, что дегидратация 1-*n*-хлорфенил-1-фенил-3-пирролидинопропанола-1 (**VIII**) тоже приводит к смеси *цис*- и *транс*-1-*n*-хлорфенил-1-фенил-3-пирролидинопропенов-1 (*цис*-**IX**, *транс*-**IX**) (*цис*- и *транс*- в отношении *n*-ClC_6H_4- и $C_4H_8NCH_2$-групп). Конфигурации определены с помощью УФ-спектров (сходство со спектрами **VII** и стирола). Исследована также дегидратация 1-*n*-фтор-(**X**), 1-*n*-бром-(**XI**), 1-*n*-метоксифенил-1-(2′-пиридил) -3- пирролидинопропанолов-1 (**XII**), 1-(2′-хлортиенил-5′)-1-(2″-пиридил)-3-пирролидинопропанола-1 (**XIII**) и 1-*n*-хлорфенил-1-(2′-пиридил)-3-метилэтиламинопропанола-1 (**XIV**). Повторена дегидратация ряда карбинолов исследованных в III части. Во всех случаях в стандартных условиях получены смеси соответствующих *цис*- и *транс*-пропенов-1. Конфигурации установлены с помощью УФ-спектров тем же методом, что для **II**. *Транс*-изомеры устойчивее *цис*-изомеров: под действием H_2SO_4 вторые превращаются в первые, под действием $(CH_3CO)_2O$ *цис*-изомеры разрушаются. Разработаны методы разделения стереоизомеров с помощью дробной кристаллизации нейтр. оксалатов (ОК) и с помощью ионообменной хроматографии (на сульфированном полистироле; вымывают водно-спирт. р-ром NH_3). *Цис*-изомеры во всех случаях обладают более низкой фармакологич. активностью. Нагреванием (~100°, 15 мин.) 20 *г* **I** в 100 *мл* конц. H_2SO_4 получают 95% смеси **II**. Из 18 *г* смеси и 7,6 *г* $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ в 50 *мл* спирта получают смесь стереоизомерных ОК **II**, которую дробной кристаллизацией из спирта и $CHCl_3$ разделяют на ОК *транс*-**II**, выход 23%, т. пл. 184°, и ОК *цис*-**II**, выход 34%, т. пл. 156—157°. Щелочью из ОК выделяют: *транс*-**II**, т. кип. 180—182°/0,2 *мм*, $n^{19}D$ 1,603, т. пл. 61—62° (из петр. эф.); ОК, т. пл. 184°; ХГ, т. пл. 180—182°; бромгидрат (БГ), т. пл. 183—184°, и *цис*-**II**, т. кип. 172—176°/0,1 *мм*, $n^{19}D$ 1,600; ОК, т. пл. 157°; БГ, т. пл. 135—136°. *Цис*- и *транс*-**II** разделяют также хроматографически на Al_2O_3. 5 *г* ОК *цис*-**II** в 150 *мл* лед. CH_3COOH окисляют с помощью 36 *г* CrO_3 в 25 *мл* воды и 240 *мл* лед. CH_3COOH (~100°, 5 мин.) и получают **III**, выход 68%, т. пл. 64° (из петр. эф.); *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 186° (из сп.). Из *транс*-**II** получают 85% **III**. 4 *г* *транс*-**II** в 20 *мл* воды + 2 н. HCl (конго) окисляют 4,25 *г* $KMnO_4$ в 250 *мл* воды (15—20°, 1 час) до **III**, выход 48%. Тем же методом из *цис*-**II** получают 31% **III**. 5 *г* *транс*-**II** в 50 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют (1 *г* Pd/C, 48 час.) до **IV**, который выделяют в виде ОК, выход 72%, т. пл. 146—147° (из сп.). Из 5 *г* *цис*-**II** (2 *г* Pd/C, 24 часа) получают ОК **IV**, выход 82%. Из *n*-фтор-β-пирролидинопропиофенона (т. пл. 55—56°; ХГ, т. пл. 153°) методом, описанным в части III, получают **X**, выход 69%, т. пл. 91,5—93° (из сп.); ОК т. пл. 154—155° (разл.; из CH_3OH-сп.). Из *n*-бром-β-пирролидинопропиофенона (79—80°; ХГ, 197—198°) получают **XI**, выход 72%, т. пл. 143,5—145° (из сп.). Из ХГ *n*-метокси-β-пирролидинопропиофенона (183—183,5°) получают **XII**, выход 71%, т. пл. 82—83° (из сп.); ОК, т. пл. 142,5—143° (разл.; из сп.-этилацетата). Из ХГ (2-хлортиенил-5)-β-пирролидинопропилкетона (189° (разл.)) получают **XIII**, выход 51%, т. пл. 90—90,5° (из сп.); ОК, т. пл. 149—150,5° (разл.; из сп.-этилацетата). Из *n*-хлор-β-метиламинопропиофенона (13—14°; ХГ, т. пл. 148,5—150°) получают **XIV**, т. пл. 46—47° (из петр. эф.); ОК, т. пл. 160—162° (разл.; из CH_3OH). Дегидратацию спиртов проводят 5-кратным кол-вом 85%-ной H_2SO_4 (100°, 15—20 мин.); **XI** дегидратируют конц. H_2SO_4; неустойчивые **XII** и **XIII** — 65%-ной H_2SO_4 при 120 и 105° соответственно. Методы разделения полученных стереоизомерных пропенов-1: а) дробная кристаллизация ОК; б) ионообменная хроматография; в) хроматография на Al_2O_3; г) разрушение *цис*-изомера с помощью $(CH_3CO)_2O$; д) изомеризация смеси в *транс*-изомер с помощью H_2SO_4; е) кристаллизация твердых оснований. Ниже приведены некоторые стереоизомеры, полученные из спиртов, описанных в части III, остальные — из вышеописанных спиртов. *Транс*-1-фенил-1-(2′-пиридил)-3-диметиламинопропен-1 (*транс*-**XV**) (выделен методами а, г, д); ОК, т. пл. 179° (разл.) (как и в большинстве случаев) (обычно из сп.). *Цис*-**XV** (а); ОК, т. пл. 180—181°. *Транс*-1-фенил-1-(2′-пиридил)-3-диэтиламинопропен-1 (а, б, г); ОК, т. пл. 130—131°. *Цис*- (б); ОК, т. пл. 163°. *Транс*-1-фенил-1-(2′-пиридил)-3-пирролидинопропен-1 (б, г, д); ОК, т. пл. 164—165°. *Цис*- (б); ОК, т. пл. 169—170°. *Транс*-1-фенил-1-(2′-пиридил)-3-пиперидинопропен-1 (а, г); ОК, т. пл. 173—174°. *Цис*-

(а); ОК, т. пл. 175—176°. *Транс*-1-*n*-хлорфенил-1-(2'-пиридил)-3-диметиламинопропен-1 (а, г, д); ОК, т. пл. 182—183°. *Цис*- (а, е), т. пл. 61—62° (без разл.); ОК, т. пл. 174—175°. *Транс*-1-*n*-хлорфенил-1-(2'-пиридил)-3-диэтиламинопропен-1 (а, г); ОК, т. пл. 130—131°. *Цис*- (а); ОК, т. пл. 155—156°. *Транс*-1-*n*-хлорфенил-1-(2'-пиридил)-3-пиперидинопропен-1 (а, г, д); ОК, т. пл. 175—176°. *Цис*- (а); ОК, т. пл. 173—174°. *Транс*-1-*n*-хлорфенил-1-(2'-пиридил)-3-морфолинопропен-1 (а, г); ОК, т. пл. 187°. *Цис*- (а); ОК, т. пл. 164—165°. *Транс*-1-*n*-хлорфенил -1-(2'-пиридил) -3- метилэтиламинопропен-1 (г); ОК, т. пл. 161—162°. *Цис*- (а); ОК, т. пл. 157°. *Транс*-1-*n*- фторфенил -1-(2'-пиридил)-3- пирролидинопропен-1 (б); ОК, т. пл. 184—185°. *Цис*- (б); ОК, т. пл. 166—167°. *Транс*-1-*n*-бромфенил-1-(2'-пиридил)-3-пирролидинопропен-1 (б, в, д) т. пл. 90—91° (без разл.); ХГ (е), т. пл. 179—180°; БГ, т. пл. 186—188°; ОК, т. пл. 182—183°. *Цис*- (б, в); БГ, т. пл. 159—160°; ОК, т. пл. 163—164°. *Транс*-1-*n*-метоксифенил -1-(2'пиридил)-3-пирролидинопропен-1 (б); ОК, т. пл. 179—180°. *Цис*- (б); ОК, т. пл. 140—142. *Транс*-1-(2'-хлортиенил-5')-1-(2'-пиридил)-3-пирролидинопропен-1 (б, д); ОК, т. пл. 148—149°. *Цис*- (б); ОК, т. пл. 155—156°. 2 *г* *цис*-**II** кипятят 30 мин. с $(CH_3CO)_2O$ и получают **V**, выход 0,4 *г*, т. пл. 173—174° (из сп.). В тех же условиях *транс*-**II** не изменяется. Для сравнения **V** получают взаимодействием 10 *г* 2-(4'-хлорбензил)-пиридина с 60 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (280°, 7 час.), выход 5,2 *г*, т. кип. 215—235°/0,1 *мм*. Кипячение с $(CH_3CO)_2O$ применяют для выделения чистых *транс*-изомеров из смесей с *цис*-изомерами. При различных т-рах из **I** действием конц. H_2SO_4 получают следующие кол-ва *транс*-**II**: при <10°, 2 часа, получают 78% смеси и из нее 13 5% ОК *транс*-**II**; 10 мин., 200° — 98% *транс*-**II**; 10 мин., 250°— 35% ОК *транс*-**II**. При нагревании 9 *г* *цис*-**II** с 50 *мл* конц. H_2SO_4 (160°, 10 мин.) получают 9 *г* *транс*-**II**. Полное превращение *цис*-**II** в *транс*-**II** происходит также в конц. H_2SO_4 при 120° за 3 часа, при 200° за < 2 мин., при 100° за 3—6 час., при 80° за > 21 час; с 90%-ной H_2SO_4 при 180° за 10 мин., при 140° за 3 часа; с 60%-ной H_2SO_4 при 200° за 10 мин., при 160° за 3 часа. Нагревание с конц. H_2SO_4 при 100—185° в течение 5—10 мин. применяют для изомеризации исследуемых смесей в чистые *транс*-изомеры. **VIII**, т. пл. 118—120° (из петр. эф.), получают взаимодействием C_6H_5MgBr с 4-хлор-β-пирролидинопропиофеноном. 10 *г* **VIII** дегидратируют с помощью HCl-лед. CH_3COOH и разделяют стереоизомерные **IX** в виде ХГ кристаллизациями из спирта и этилацетата. ХГ *транс*-**IX**, выход 3 *г*, т. пл. 165—167°; ХГ *цис*-**IX**, выход 3,6 *г*, т. пл. 219—221°. Часть IV см. J. Chem. Soc., 1951, 52. Н. Волькенау

4605. Прямое С-ацилирование пиридина. Бакман, Шисла (The direct C-acylation of pyridine. Bachman G. Bryant, Schisla R. M.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 7, 858 (англ.)

Взаимодействием пиридина (**I**) с производными к-т в присутствии амальгамированного Mg (**II**) удается получить пиридилкетоны, выход 30—60%. 1 *г-атом* Mg нагревают с 0,17 моля $HgCl_2$ (100°, 1 час), к полученному **II** прибавляют смесь 25 *г* **I** и 25 *г* $C_6H_5CON(CH_3)_2$, нагревают до кипения, приливают за 1 час еще 250 *г* **I** и за 4 часа прибавляют к кипящей смеси 273 *г* $C_6H_5CON(CH_3)_2$. Затем кипятят до исчезновения **II** (~ 4 час.), охлаждают, гидролизуют р-ром 100 *г* NH_4Cl в 500 *мл* воды и фильтруют. Верхний слой фильтрата экстрагируют 6 н. HCl, экстракт подщелачивают 6 *г* NaOH, извлекают эфиром и вытяжку фракционируют. Из фракции 138—156°/2,8 *мм* вымораживанием выделяют 4-бензоил-**I**, выход 5,4%, т. пл. 72—73° (из петр. эф.), остаток разгоняют повторно и получают 2-бензоил-**I**, выход 50%, т. кип. 128—135°/1 *мм*. Г. Браз

4606. Синтез 2,6-лутидина из метилвинилкетона. Танака, Мурата (メチルビニルケトンから 2,6- ルチジンの合成. 田中誠, 村田二郎), 工業化學雑誌, Kогё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, № 10, 1181—1183 (японск.)

На основе 3-карбэтоксигептадиона-2,6 (**I**), полученного по р-ции Михаэля из метилвинилкетона (**II**) и ацетоуксусного эфира (**III**), разработано четыре способа получения 2,6-лутидина (**IV**). К 200 *г* **III** + р-р 1,5 *г* CH_3CONa в 3 *мл* CH_3OH за 2 часа при ≤ 34—35° добавляют 54 *г* **II**, перемешивают 1 час, добавляют немного конц. H_2SO_4, подщелачивают конц. NH_4OH, после удаления NH_4OH разгонкой органич. слоя в вакууме выделяют **I**, выход 87,7%, т. кип. 111—112°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4446, d_4^{20} 1,0556; диоксим, т. пл. 91—92°. Р-р 100 *г* **I** в спирте насыщают NH_3, через 2 дня (20°) получают 95 *г* 2,6-диметил-3-карбэтокси-1,4-дигидропиридина (**V**) (?), т. пл. 70—80° (из сп.); легко окисляется в 2,6-диметил-3-карбэтоксипиридин (**VI**). 75 *г* **V**, 38 *г* конц. H_2SO_4, 36 *г* HNO_3 (*d* 1,38) и 135 *мл* воды нагревают до начала бурной р-ции, затем кипятят 30 мин., выливают в ледяную воду, извлекают эфиром **VI**, выход 33,3%, т. кип. 88—88,5°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5031, d_4^{20} 1,0537; пикрат, т. пл. 137—138° (этот же пикрат получен из **V**). Нагревают 50 *г* **V** при 100—110° в токе воздуха, через 24 часа получают **VI**, выход 59,4%. 20 *г* **VI** омыляют кипячением (2 часа) с 7,28 *г* KOH в 160 *мл* спирта, полученный 2,6-диметил-3-карбоксипиридин декарбоксилируют обычным путем и получают 8,2 *г* **IV**. 50 *г* **I** проводят со скоростью 1 капля в 2 сек. через трубку (30 × 1,6 *см*), нагревают до 500—520°, разгонкой выделяют гептадион-2,6 (**VII**), выход 44,7%, т. кип. 104—107°/14 *мм*; *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 192—193°. 14 *г* **VII** циклизуют спирт. NH_3 (см. получение **V**) и получают 5 *г* 2,6-диметилдигидропиридина т. кип. 82—92°/11 *мм*, окисление которого при 120—130° воздухом (20 час.) дало **IV** с выходом 25,6%. Смесь 15 *г* **I**, 5,3 *г* $NH_2OH \cdot HCl$, 4 *г* Na_2CO_3 и 40 *мл* воды кипятят 5 час., извлекают $CHCl_3$ **IV**, выход 32,9%, и 1 *г* **VI**. 20 *г* **I** кипятят 3 часа с 20 *мл* 10%-ной H_2SO_4, $CHCl_3$ извлекают 3-метилциклогексен-2-он-1 (**VIII**), выход 55%, т. кип. 86—88°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4942, d_4^{20} 0,9701; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 174—175°, и немного **VII**. 10 *г* **I** кипятят 5 час. с 32 *мл* 5%-ного KOH, выход **VIII** 90,9%. Л. Яновская

4607. 1-бензилдигидроникотинамид. Модель восстановленного ДПН (дифосфопиридиннуклеотида). Мозералл, Уэстхеймер (1-Benzyldihydronicotinamide. A model for reduced DPN. Mauzerall David, Westheimer F. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2261—2264 (англ.)

1-бензилдигидроникотинамид восстанавливается малахитовым зеленым (**I**) до его лейкооснования. Продукт восстановления никотинамид-1-бензилхлорида в D_2O переносит D к **I**. Также ведет себя 1-бензил-4-дейтероникотинамид; однако ни 2-дейтеро-, ни 6-дейтероизомеры не переносят D к **I**. 1-бензилдигидроникотинамид также восстанавливает дифенилпикрилгидразил, но не восстанавливает ацетон или пировиноградную к-ту. Изученные р-ции восстановления сравниваются с энзиматич. действием дифосфоропиридинового нуклеотида. Резюме авторов

4608. К изучению 4,6-диоксипиколиновой кислоты. Штеттер, Шельхаммер (Zur Kenntnis der 4,6-Dihydroxypicolinsäure. Stetter Hermann, Schellhammer Carl-Wolfgang), Chem. Ber., 1957, **90**, № 5, 755—758 (нем.)

Показано, что при воздействии конц. NH_4OH на этиловый эфир 4-этоксипирон-2-карбоновой-6 к-ты (**I**, к-та **II**) образуется амид **II** (**III**) (ср. Wislicenus W., Schöllköpf K. J., prakt. Chem., 1917, (2), **95**, 269). Предложен способ получения 4,6-диоксипиколиновой к-ты (**IV**),

основанный на взаимодействии 4-оксипирон-2-карбоновой-6 к-ты (**V**) с конц. NH_4OH. Смесь 0,9 *г* **I**, 4 *мл* спирта и 4 *мл* конц. NH_4OH нагревают 10 мин. на водяной бане, получают **III**, выход 90%, т. пл. 203° (из воды). Аналогично из этилового эфира 4-метоксипирон-2-карбоновой-6 к-ты (**VI** — к-та) получают амид **VI**, выход 67,5%, т. пл. 259° (из воды). Строение **III** доказано его превращением в **V** при кипячении со смесью лед. CH_3COOH и 48%-ной HBr. Смесь 15 *г* **V** и 65 *мл* конц. NH_4OH нагревают 18 час. при 120° а автоклаве и подкисляют конц. HCl, получают **IV**, выход 93,7%, т. пл. 323° (разл.). Суспензию 0,5 *г* **IV** в 10 *мл* абс. спирта насыщают сухим газообразным HCl, кипятят 4 часа и упаривают в вакууме, получают этиловый эфир **IV**, выход 81%, т. пл. 229° (из воды). Суспензию 0,084 моля **IV** в 100 *мл* эфира обрабатывают эфирным р-ром CH_2N_2 (из 52 *г* нитрозометилмочевины, 104 *мл* 50%-ного р-ра KOH и 800 *мл* эфира), выдерживают 16 час. и упаривают, получают метиловый эфир N-метил-4-метоксипиридон-2-карбоновой-6 к-ты (**VII**, к-та **VIII**), выход 91,5%, т. пл. 109° (из воды). К р-ру 0,025 моля **VII** в 200 *мл* эфира прибавляют р-р 0,03 моля NaOH в абс. CH_3OH, выдерживают 16 час., фильтруют, осадок растворяют в небольшом кол-ве воды и подкисляют HCl (к-той), получают **VIII**, выход 76,5%, т. пл. 261° (разл.; из воды). При воздействии на **VIII** CH_2N_2 получают **VII**, выход 89%. Смесь 0,65 *г* **VIII** и 1 *г* Cu (в порошке) нагревают на голом пламени, получают N-метил-4-метоксипиридон-2, выход 65%; пикрат, т. пл. 155°; пикролонат, т. пл. 126° (разл.). А. Травин

4609. Получение гидразида 2-нитроизоникотиновой кислоты и гидразида 2-аминоизоникотиновой кислоты. Станонис (Preparation of 2-nitroisonicotinic acid hydrazide and 2-aminoisonicotinic acid hydrazide. Stanonis David J.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 4, 475 (англ.)

Для исследования противотуберкулезной активности синтезированы гидразид 2-нитроизоникотиновой к-ты (**I**, к-та — **II**) и гидразид 2-аминоизоникотиновой к-ты (**III**, к-та — **IV**). Окислением 2-амино-4-метилпиридина надсерной к-той получен 2-нитро-4-метилпиридин, выход 52%, т. пл. 65,5—67°. Последний действием $KMnO_4$ окислен в **II**, выход 26%, т. пл. 172,5—173,5°. Смесь 1 ммоля **II**, 1 *мл* CH_3OH и 0,4 *г* полифосфорной к-ты кипятят 6 час., CH_3OH отгоняют в вакууме, остаток нейтрализуют р-ром NaOH и извлекают эфиром метиловый эфир **II** (**V**), выход 68%, т. пл. 80—81° (из бзл.) 0,2 ммоля **V** кипятят 1 час с небольшим избытком 85%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ в 0,6 *мл* спирта и отфильтровывают выделившийся **I**, выход 67%, т. пл. 181,5—183,5°. 1,8 ммоля **V** восстановлены Fe-стружками в 1 *мл* р-ра 12 н. HCl в CH_3OH (1 : 5) при кипячении (2 часа), фильтрат нейтрализован р-ром NaOH в CH_3OH, выпарен досуха и эфиром извлечен метиловый эфир **IV**, выход 39%, т. пл. 149,5—151° (из бзл.). 0,3 ммоля этого эфира превращены в **III** как указано выше для **V**, выход 31%, т. пл. 194,5—195°. **I** и **III** оказались в эксперименте значительно менее активны, чем гидразид изоникотиновой к-ты. Г. Браз

4610. Изучение веществ антигистаминного действия. 1-фенил-1-(пиридил-4)-3-аминопропаны. Фукуда, Касахара (抗ヒスタン剤ンの研究. 1-フェニル-1-(4-ピリジル)-3-アミノプロパン型化合物. 福田英臣, 笠原宏造), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 12,1430—1432 (японск.; рез. англ.)

Изучено антигистаминное действие ряда в-в производных 1-фенил-1-(пиридил-4)-3-аминопропана $RCH(R')CH_2CH_2R''$, где $R=C_6H_5$, C_6H_4Cl, R'=4-(2-пиколил) и 4-(2,6-лутидил), $R''=(CH_3)_2$ N, N-пиперидил, N-морфолил. Наиболее сильное действие из этого ряда оказывает 1-*n*-хлорфенил-1-[4-(2-пиколил)]-3-диметиламинопропан (50% действия дифенгидрамина). С. Гурвич

4611. Синтезы органических оснований. X. Синтезы гетероциклических производных пропиламина. 3. Сунагава, Мураяма, Накадзава (Syntheses of organic bases. X. Syntheses of heterocyclic propylamine derivatives (3). Sunagawa Genshun, Murayama Keisuke, Nakazawa Jun-ichi), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 11, 1177—1180 (японск.; рез. англ.)

79 *г* C_5H_5N и 5 *г* $CuCl_2$ в 462 *г* $C_5H_5N \cdot HCl$ кипятили 10 час. с 161 *г* *n*-$ClC_6H_4CH_2Cl$. $C_5H_5N \cdot HCl$, отгоняли в вакууме, остаток растворяли в разб. HCl, подщелачивали NH_4OH и экстрагировали C_6H_6; получали *n*-$ClC_6H_4CH_2R$ (**I**) (здесь и ниже R = 2-пиридил), выход 70%, т. кип. 143—147°/2 *мм*; пикрат, т. пл. 166—167°. К 31,8 *г* **I** и 15,3 *г* $NaNH_2$ прибавляли 50 *г* $(CH_3)_2NCH_2CH_2Cl$, кипятили 7 час. в 180 *мл* толуола, продукт промывали водой и перегоняли, выход *n*-$ClC_6H_4CHRCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (**Ia**) 7 *г*, т. кип. 160—170°/4 *мм*; малеат, т. пл. 132—133°. 37,5 *г* $C_6H_5CH_2R$, 65,5 *г* $BrCH_2CH(OC_2H_5)_2$, 170 *мл* толуола и 14 *г* $NaNH_2$ кипятили 8 час., перегонкой получали 8 *г* $C_6H_5CH_2R$ и 43 *г* $C_6H_5CHRCH_2CH(OC_2H_5)_2$ (**II**), т. кип. 169—171°/2—5 *мм*. Аналогично 50,9 *г* **I**, 73,8 *г* $BrCH_2CH(OC_2H_5)_2$ и 14,6 *г* $NaNH_2$ дали *n*-$ClC_6H_4CHRCH_2CH(OC_2H_5)_2$ (**III**), т. кип. 175—185°/2 *мм*, выход 92,3%. 18 *г* **III** в 5% H_2SO_4 омыляли 30 мин. при 100° в атмосфере CO_2, продукт извлекали C_6H_6, который удаляли, остаток кипятили 6 час. с 41,1 *г* $HCON(CH_3)_2$ и HCOOH; $HCON(CH_3)_2$ отгоняли в вакууме, остаток подщелачивали C_6H_6 и перегонкой выделили 11,2 *г* **Ia**, т. кип. 155—160°/3 *мм*. К 59,1 *г* $HCON(CH_3)_2$ и 13 *г* 60% HCOOH прибавляли 18 *г* **III**, спирт удаляли, нагревали 3 часа, продукт обрабатывали, как указано выше, получили 13,6 *г* **Ia**. Из 84,5 *г* R′CHO (здесь и ниже R′ = пиперидино) (**IV**) 11 *г* (68%) HCOOH и 14,3 *г* **II** получено 8,2 *г* $C_6H_5CHRCH_2CH_2R'$, т. кип. 180—182°/3 *мм*; малеат, т. пл. 122—123°; пикрат, т. пл. 162—163°. 53 *г* **IV**, 6,6 *г* 65% HCOOH и 10 *г* **III** дали 5,5 *г* *n*-$ClC_6H_4CHRCH_2CH_2R'$, т. кип. 185—188°/2 *мм*, малеат, т. пл. 141—142°; пикрат, т. пл. 176—177°. 5 *г* **II**, 13,8 *г* R″CHO (R″ = пирролидил) (**V**) и 3,6 *г* 68% HCOOH дали 3,1 *г* $C_6H_5CHRCHCH_2R''$, т. кип. 166—168°/3 *мм*; малеат, т. пл. 76—77°; пикрат, т. пл. 166—167°. **III** (5,5 *г*), 17 *г* **V** и 3,5 *г* 68% HCOOH дали 3,7 *г* *n*-$ClC_6H_4CHRCH_2CH_2R''$, т. пл. 180—185°/2 *мм*, малеат, т. пл. 123—124°; пикрат, т. пл. 185—186°. Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 23021.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 21, 14763d. K. Kitsuta

4612. Реакция солей диазония с α-пиридоином. Эйстерт, Мундер (Die Umsetzung von Diazoniumsalzen mit α-Pyridoin. Eistert Bernd, Munder Hans), Chem. Ber., 1955, 88, № 2, 226—233 (нем.)

При прибавлении водн. р-ра $RC_6H_4N_2SO_4H$ (**I** R = H) к водно-ацетоновому р-ру α-пиридоина (**II**) образуется пиколиновая к-та (**III**) и фенилгидразид **III** (**IIIa**). Так как **II** рассматривается как ендиол R′C(OH)=C(OH)R′ (R′ здесь и далее пиридил-2), стабилизированный благодаря двукратному образованию внутреннего комплекса за счет водородной связи —OH...N (РЖХим, 1955, 51776), химизм указанного расщепления сравнивается с химизмом взаимодействия солей диазония с α-окси-β-дикарбонильными соединениями в енольной форме. Признавая соображения, высказанные ранее о механизме этой последней р-ции (Erlbach H., Ber., 1935, 68, 534), в принципе правильными, авторы уточняют их и в

применении к II предлагают следующую схему: I + II → $R'CH(ON{=}NC_6H_4R)COR'$ (IV) и $R'COC(OH)$-$(N{=}NC_6H_4R)R'$ (V) (внутрикомплексное соединение за счет связи —OH....N) или $R'COOC(R'){=}NN$-HC_6H_4R (**Va**) (внутрикомплексное соединение за счет связи —NH...N). При действии воды **V** отщепляет III и дает (VI) ⇄ (**VIa**). Тенденция к образованию сопряженной внутрикомплексной системы, подобной **VI ⇄ VIa**, по мнению авторов, и является движущей силой расщепления енолов солями диазония. К р-ру 4 *г* II в смеси 185 *мл* ацетона и 15 *мл* воды сразу приливают р-р 3,9 *г* свежеполученного I ($R = CH_3$) в 8 *мл* воды и через 12 час. отфильтровывают *п*-толилгидразид III (IIIб); дополнительное кол-во **IIIб** может быть выделено из фильтрата после осторожной нейтр-ции р-ром $NaHCO_3$ и упаривания в вакууме; выход 63,5%, т. пл. 146° (из эфира). Аналогично получены **IIIa**, выход 53%, и *п*-хлорфенилгидразид III (**IIIв**), т. пл. 146° (из эф.). Кислые фильтраты после отделения **IIIa—в** прибавлением р-ра CH_3COONa доводят до pH 6, фильтруют в горячем состоянии и прибавлением насыщ. водн. р-ра $CuSO_4$ осаждают III в виде Cu-соли, выход 50—70%. 4 *г* II растворяют в 200 *мл* безводн. ацетона и при ~ 20° постепенно прибавляют 3,9 *г* сухого I ($R = CH_3$). При этом наблюдается энергичное выделение N_2; через 48 час. кол-во выделенного N_2 составляет 89% от введенного с I. Одновременно выделяется ~ 4,6 *г* гигроскопичной кристаллич. массы (КМ). 2 *г* КМ суспендируют в 50 *мл* абс. спирта, нейтрализуют р-ром C_2H_5ONa, упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде и извлекают эфиром 0,32 *г* **II**; выделенный **II**, возможно, не вступил в р-цию, либо образовался в результате разложения **IV**. 5 *г* КМ суспендируют в 200 *мл* ацетона, прибавляют водн. р-р $NaHCO_3$ до pH 5,5—6,5, фильтруют и упаривают в вакууме. Из полученного смолообразного осадка в некоторых опытах удается выделить немного **V** (или **Va**), т. пл. 158° (из эф.). 0,07 *г* последнего растворяют в 4 *мл* ацетона, приливают 2 *мл* 1 н. H_2SO_4, через 20 *мин.* прибавляют 20 *мл* воды, нейтрализуют р-ром $NaHCO_3$ и извлекают эфиром **IIIб**, выход 83%.

Г. Браз

4613. Приготовление некоторых четвертичных солей аммония. Виллемс, Нейс (The preparation of some quaternary ammonium salts. Willems J., Nys J.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, **66**, № 7-8, 502—511 (англ.)

Описано получение и физ. свойства четвертичных солей аммония (I). Р-р основания в ацетоне или C_6H_6 в присутствии алкилирующего агента (II) кипятят 4—5 час., I отделяют, промывают абс. эфиром и кристаллизуют. Перечисляются основание, II, р-ритель в р-ции, I, выход (неочищ.) в %, т. пл. в °С (из сп.): триэтиламин, диэтилсульфат, ацетон (**III**), сульфоэтилат тетраэтиламмония, 93, 44—45 (из сп.-эф.; гигроскопичен); пиридин (**IV**), C_2H_5Br, **III**, бромистый 1-этилпиридиний, 95, 120—121 (содержит 1,5 моля H_2O из сп.-эф.; гигроскопичен); изохинолин, $(CH_3)_2SO_4$ (**V**), C_6H_6, N-метилметосульфат основания (ММС), 90, 100 (из сп.-III); 2-метил-(6,7)-бензобензотиазол, **V**, C_6H_6, ММС, 87, 250; **IV**, бензилбромид, **III**, бромистый 1-бензилпиридиний, 100, 98—100 (дигидрат, из сп.-эф.; гигроскопичен), **IV**, *п*-$O_2NC_6H_4CH_2Cl$, **III**, хлористый 1-(*п*-нитробензил)-пиридиний, 80, 218 (из сп.-III); **IV**, 2-хлорметилбензимидазол, **III**, хлористый 1-(2-бензимидазолилметил)-пиридиний, 85, 250 (из сп.-эф.); α-пиколин, **V**, **III**, ММС, 64, 72—73 (из сп.-эф.; гигроскопичен); 2-метилмеркаптопиридин, **V**, — (смесь нагревают при 100° 5 мин. и промывают абс. эфиром), ММС, 98, 162; 2-метилхинолин, **V**, **III**, ММС, 83, 220 (из сп.-III); 2-метилмеркаптохинолин, **V**, — (120°, 30 мин., промывают III), ММС, 98, 146; 2-метилбензтиазол, **V**, C_6H_6, ММС, 92, 140; 2-метилмеркаптобензтиазол, **V**, C_6H_6, ММС, 95, 145; 2-метил-Δ^2-тиазолин, **V**, C_6H_6, ММС, 93, 73 (очень гигроскопичен); 2-метилмеркапто-Δ^2-тиазолин, **V**, — (сильное охлаждение при смешении и 2 часа при ~ 20°), ММС, 93, масло, $n^{30}D$ 1,5600; **IV**, *п*-карбоксибензилбромид, **III**, бромистый 1-(*п*-карбоксибензил)-пиридиний, 87, 258 (из сп.-III); **IV**, *п*-карбоксибензилбромид, **III**, бромистый 1-(*п*-карбэтоксибензил)-пиридиний, 72, 178 (из CH_3OH-III); хинолин, **V**, **III**, ММС, 91, 102 (из сп.-III); 4-метилхинолин, **V**, **III**, ММС, 96— 162 (из сп.-III); 2-метил-5-хлорбензтиазол, **V**, C_6H_6, ММС, 97, 215; 2-метил-5,6-диметоксибензтиазол, **V**, C_6H_6, ММС, 93, 257—260; 2,4-диметилтиазол, *п*-$CH_3C_6H_4SO_3CH_3$, — (нагревают в автоклаве 48 час. (т-ра не указана) и кипятят со спиртом), *п*-толуолсульфонат 2,3,4-триметилтиазолия, 70, 98; 2-метил-5-диметиламинобензтиазол, **V**, — (~20°, 2 дня), ММС, 89, 135 (из CH_3OH-эф.).

Б. Дубинин

4614. Реакция *п*-толуолсульфохлорида с N-окисями пиридина и хинолина. Отиаи, Ватанабэ, Судзуки (Pyridin- 及びChinolin-N-oxyd に對する Tosylchloridの反應. 落合英二, 渡邊智夫, 鈴木幸子), **藥學雜誌**, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 12, 1421—1422 (японск.; рез. англ.)

При кипячении 3 *г* N-окиси пиридина с 6 *г* *п*-толуолсульфохлорида (I) в 20 *мл* $C_6H_5NO_2$ образуется *п*-толуолсульфонат N-(α'-пиридил)-α-пиридона, выход 35%, т. пл. 126—127°, из которого обработкой Na_2CO_3 выделено свободное основание, т. кип. 155—160°/4 *мм*, т. пл. 43—45°; пикрат, т. пл. 116,5—117,5°. Безводн. N-окись хинолина (II) при стоянии с I в $CHCl_3$-р-ре (12 час.) образует *п*-толуолсульфонат II, т. пл. 133—135,5°, из которого действием Na_2CO_3 выделен II; гидрат II в $CHCl_3$ при кипячении с I образует *п*-толуолсульфонат карбостирила, т. пл. 143—145°, а при разложении маточного р-ра выделены: карбостирил, 4-хлорхинолин, т. кип. 127—129°/14 *мм*, т. пл. 214—215°; пикрат, т. пл. 215°; полугидрат N-(α-хинолил)-карбостирила, т. пл. 174—175°; пикрат, т. пл. 181—182°.

С. Гурвич

4615. Об аналогии некоторых свойств производных β-пиридинсульфамида и *м*-нитробензолсульфамида. Цеханович Е. Ю., Постовский И. Я., Дегтярев В. Ф., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 6, 1162—1169

Синтезирован ряд производных β-пиридинсульфамида и *м*-нитробензолсульфамида конденсацией хлорангидридов сульфокислот с соответствующими аминами. При измерении констант кислотной диссоциации (pK_a) полученных в-в установлено, что введение в мета-положение бензольного ядра нитрогруппы или замена бензольного кольца на β-пиридиновое увеличивает кислотность соединения, при этом в обоих случаях величина pK_a изменяется одинаково. Введение в фенильное ядро β-(N-фенил)-пиридинсульфамида (I) и *м*-(N-фенил)-нитробензолсульфамида нитрогруппы или атома хлора увеличивает, а введение метоксигруппы — уменьшает кислотность сульфамида. β-(N-фенил)-пиридинсульфамида (выход 73,4%, т. пл. 144—145° (из сп.), pK_a 9,60) получен при взаимодействии 10 *мл* NC_5H_5, 1,8 *г* анилина и 3,6 *г* β-пиридинсульфохлорида. Аналогичным путем синтезированы и определены pK_a для следующих соединений (в скобках даны т. пл. в °С и pK_a): β-пиридинсульфамиды с N-заместителями: *п*-нитрофенил (216; 6,6); *м*-нитрофенил-(206; 7,35); *о*-нитрофенил (134; 6,70); α-пиридил (184; 8,45); *п*-хлорфенил (180; 8,70); *м*-хлорфенил (168; 8,45); *о*-хлорфенил (127; 8,20); *п*-метоксифенил (144; 10,05); *м*-нит-

робензолсульфамиды с N-заместителями: фенил (128; 9,55), *п*-нитрофенил (179; 6,65); *м*-нитрофенил (152; 7,20); *о*-нитрофенил (167; 6,65); α-пиридил (228—229; 8,35), *п*-хлорфенил (123; 8,60); *м*-хлорфенил (147; 8,35); *о*-хлорфенил (149; 8,10); *п*-метоксифенил (134; 10,00). Л. Яхонтов

4616. Производные пиридиндена. III. Синтез из ареколина. Плати, Ингберман, Веннер (Pyridindene derivatives. III. Synthesis from arecoline. Plati John T., Ingberman Arthur K., Wenner Wilhelm), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 3, 261—265 (англ.)

При р-ции ареколина (I) с C_6H_5MgBr образовался 1-метил-3-карбометокси-4-фенилпиперидин (II) в двух рацемич. формах, произвольно обозначенных как форма α (IIа) и форма β (IIб). Гидролизом IIа и IIб получены соответствующие стереоизомерные 1-метил-3-карбокси-4-фенилпиперидины (IIIа и IIIб). Последние при действии $SOCl_2$ превращены в хлорангидриды, которые при циклизации дали один и тот же 2-метил- 2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-9- кето- 1-пиридинден (IV). Действием C_6H_5Li из IV синтезирован 2-метил-2,3,4,4а,9,9а- гексагидро-9 -окси-9-фенил-1 -пиридинден (V). Полученное из V 9-хлорпроизводное при отщеплении HCl превратилось в 2-метил-9-фенил-2,3,4,9-тетрагидро-1-пиридинден (VI). К р-ру C_6H_5MgBr (из 0,32 моля C_6H_5Br) в 200 *мл* абс. эфира прибавляют за 1 час при —10° 25 *г* I в 65 *мл* абс. эфира и получают II в виде смеси IIа и IIб, выход 73%, т. кип. 124—128°/0,5 *мм*. 27,7 *г* II растворяют в 1 *л* эфира, пропускают HBr (газ) и осадок кристаллизуют из 150 *мл* CH_3OH, выход бромгидрата IIа 8,15 *г*, т. пл. 214—217° (из сп.). 8,09 *г* бромгидрата IIа растворяют в 50 *мл* воды, приливают при охлаждении 8 *мл* 50%-ного р-ра K_2CO_3 и извлекают эфиром 5,44 *г* IIа, т. кип. 100°/0,2 *мм*, $n^{24,5}D$ 1,5188. 5,44 *г* IIа, 11 *мл* воды и 15 *мл* конц. HCl медленно перегоняют до тех пор, пока не перестанет отгоняться CH_3OH, упаривают в вакууме и получают 4,57 *г* хлоргидрата IIIа, т. пл. 214—216° (из сп.). Метанольный маточный р-р от бромгидрата IIа (см. выше) упаривают в вакууме, к остатку добавляют 3,6 *г* такого же в-ва из другого опыта, обрабатывают 10%-ным р-ром соды, извлекают эфиром и осаждают из вытяжки насыщ. эфирным р-ром $(COOH)_2$ 18,2 *г* оксалата IIб, т. пл. 157—158° (из сп.). 18,3 *г* оксалата IIб растворяют в 150 *мл* воды, приливают 50%-ный р-р K_2CO_3 и извлекают осадок эфиром, выход IIб 12 *г*, т. кип. 100—110°/0,25 *мм*, т. пл. 55—58°. Смесь 12 *г* IIб, 33 *мл* воды и 44 *мл* конц. HCl перегоняют через колонку до прекращения отгонки CH_3OH и упаривают остаток в вакууме, выход хлоргидрата IIIб 14,3 *г*, т. пл. 212—213° (из сп.; кристаллизуется с 1 молекулой сп.). К 7,25 *г* хлоргидрата IIIа прибавляют 50 *мл* $SOCl_2$, выдерживают 2 часа при ~ 20°, удаляют избыток $SOCl_2$, прибавляют к остатку 100 *мл* безводн. CCl_2CCl_2, отгоняют 50 *мл* дистиллята, добавляют к остатку 50 *мл* CCl_2CCl_2, нагревают до 40°, присыпают 9 *г* $AlCl_3$, перемешивают еще 1 час при 40° и выливают в смесь 300 *г* льда и 25 *мл* конц. HCl. Через ~ 12 час. водн. слой отделяют, сильно подщелачивают и извлекают эфиром IV, выход 88%, т. кип. 120°/0,15 *мм*, т. пл. 64,5—65,5°; бромгидрат, т. пл. 208—210° (из сп.). 0,13 моля хлоргидрата IIIб смешивают при охлаждении с 160 *мл* $SOCl_2$, выдерживают 3,5 часа при ~ 20° и по удалении избытка $SOCl_2$ остаток обрабатывают $AlCl_3$, как в случае хлоргидрата IIIа, выход IV 74%, т. кип. 127°/0,3 *мм*. К р-ру C_6H_5Li (из 0,083 моля C_6H_5Br) в 260 *мл* безводн. эфира при 3—5° приливают за 40 мин. р-р 16,7 *г* IV в 65 *мл* безводн. эфира, перемешивают 22 мин. при охлаждении и затем еще 1,5 часа без охлаждения, получают V, который осаждают из эфирного р-ра в виде оксалата, выход 12,73 *г*, т. пл. 208—210° (разл.). 8,2 *г* оксалата растворяют в 200 *мл* воды, прибавляют 10%-ный р-р NaOH и после затвердевания смолистого осадка отфильтровывают 6,07 *г* неочищ. V, т. пл. 91—93° (из сп.). К 1 *г* V при охлаждении прибавляют ~ 10 *мл* $SOCl_2$, оставляют на 1,5 часа, избыток $SOCl_2$ удаляют в вакууме, к остатку прибавляют 10 *мл* 10%-ного NaOH, взбалтывают несколько минут и приливают 5 *мл* спирта и 5 *мл* конц. NH_4OH. Выход VI 0,15 *г*, т. пл. 89—90° (из водн. ацетона). Неочищ. VI, полученный из 1 *г* V аналогично указанному выше, растворяют в небольшом избытке разб. HCl, прибавляют разб. р-р NaOH до pH 6—7, разбавляют до 20 *мл* и к половине этого р-ра прибавляют 3 *г* KSCN в 3 *мл* воды. Выделившийся маслянистый осадок тиоцианата VI кристаллизуют из спирта в атмосфере N_2, выход 0,3 *г*, т. пл. 191—192°. К другой половине р-ра VI приливают переохлажд. р-р 3 *г* KNO_3 в 5 *мл* воды, через 30 мин. декантируют жидкость с маслянистого осадка, смешивают его с 5 *мл* горячего ацетона и оставляют на 3 часа при ~ 20°, получают нитрат VI, выход 0,185 *г*, т. пл. 176—179° (из сп.). 30 *г* 5-карбэтокси-4-фенилпиперидона-2 гидрируют в 176 *мл* CH_3OH над 12 *г* меднохромитного катализатора (200 *ат*, 160—200°, 3 часа), фильтруют, упаривают, остаток разгоняют и фракцию 125—127°/0,16 *мм* растворяют в 100 *мл* петр. эфира, при стоянии из р-ра выделяется 12,6 *г* 1-метил-3-оксиметил-4-фенилпиперидина, т. пл. 107—109° (из этилацетата). Петр.-эфирный фильтрат упаривают досуха, остаток растворяют в эфире и пропускают в р-р HBr (газ), получают бромгидрат этилового эфира IIIа, выход 23 *г* (неочищ.), т. пл. 206—207,5 (из сп.); свободное основание, т. кип. 125—126°/0,15 *мм*, $n^{19,5}D$ 1,5158. 10 *г* последнего и 50 *мл* 20%-ной HCl перегоняют 30—40 мин. через колонку при т-ре паров 110° и остаток упаривают досуха. Выход хлоргидрата IIIа 10,3 *г* (неочищ.). Сообщение II см. РЖХим, 1956, 58081. Г. Брез

4617. Циклизация дииндандионилметана. Гейта Л. С., Ванаг Г. Я., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 4, 977—980

Дииндандионилметан (метиленбисиндандион) (I) при нагревании с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa циклизуется в 2,3(CO), 6,5(CO)-дибензоиленпиран (II), превращающийся при действии NH_3 в 2,3(CO), 6,5(CO)-дибензоилен-1,4-дигидропиридин (III), а при действии сооответствующих первичных аминов — в N-этил-(IV), N-*н*-бутил-(V) или N-этилол-(VI)-производные III; р-цией III в CH_3COOH с $NaNO_2$ получено N-нитрозопроизводное, т. пл. 175° (из сп.); добавлением NH_4OH к р-ру I в ацетоне получена аммонийная соль I, т. пл. 144°, при нагревании ее водн. р-ра также получается III. 10 *г* I, 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и немного CH_3COONa кипятят, нагревают 30 мин. при 100° и получают II, выход 71,2%, т. пл. 339°. 1,5 *г* II, 30 *мл* спирта и 1 *мл* конц. NH_4OH нагревают 15 мин. и отделяют III, выход 0,95 *г*, т. пл. 304—306°. 2 *г* II и 15 *мл* 10%-ного спирт. р-ра NH_2R кипятят 30 мин. и получают IV, выход 78,1%, т. пл. 230—232°, V, выход 73,5%, т. пл. 210°, или VI, выход 28,2%, т. пл. 240—242°. Д. Витковский

4618. Реакции 3-хлорпропионитрила и алкиловых эфиров 3-хлорпропионовой кислоты с аминами. Хейнингер (Reactions of 3-chloropropionitrile and alkyl 3-chloropropionates with amines. Heininger S. Allen), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 6, 704—706 (англ.)

Найдено, что при р-ции аминов с $ClCH_2CH_2CN$ (I) или $ClCH_2CH_2COOR$ (II) в зависимости от природы амина образуются: а) хлоргидрат исходного амина

(ХГА) и $CH_2=CHCN$ или акриловый эфир, б) хлоргидрат N-замещ. аминопропионитрила $RR'NCH_2CH_2CN \cdot HCl$ (III) или же эфира N-замещ. 3-аминопропионовой к-ты либо в) четвертичная аммониевая соль $[R''CH_2CH_2R']^+Cl^-$ (IV), где $R' = CN$ (IVа), или соответственно COOR (IVб). Для проведения р-ции к р-ру амина в абс. спирте (200—300 *мл* на 1 моль) прибавляют эквимолярное кол-во I или II и кипятят от 30 мин. до 90 час. Р-ция с алифатич. аминами обычно бывает экзотермич. Спирт отгоняют в вакууме, затвердевший остаток промывают эфиром и спиртом и, если возможно, кристаллизуют из смеси спирта с эфиром. Взаимодействием аминов с I получены (указаны исходный амин, продолжительность р-ции в часах, выделенное в-во, его выход в % и т. пл. в °С): NH_3, 0,5, NH_4Cl, 97, — (одновременно получены $CNCH_2CH_2NH_2 \cdot HCl$, выход 8,4%, т. пл. 126—128°, и $NH(CH_2CH_2CN)_2$, выход 80%); *н*-$C_4H_9NH_2$, 72, III, (R = *н*-C_3H_9, R' = H), 82 176—177; пирролидин 72, III (RR' = пирролидил-1) (IIIа), 89, 171—173; морфолин, 24, III (RR'N = N-морфолинил), 84, 212,5—213; $(CH_3)_3N$, I, ХГА, 95, > 255; $(C_2H_5)_3N$, I, ХГА, 96, 255—256; $C_6H_5NH_2$, 24, ХГА, 55, 193—194; пиридин (V), 92, IVа (R'' = пиридиний), 91, 145—147; хинолин (VI), 87, ХГА, 85, 114—117 (при кипячении VI с I в C_6H_6 51 час. выход ХГА 72%); изохинолин, 87, IVа (R'' = изохинолиний), 86, 220—222; хинальдин, 48, ХГА, 79, 220—221; 8-окси-VI, 69, ХГА, 77, 228—229; 2-метил-V, 48, ХГА, 98, 75—77; 3-метил-V, 72, IVа (R'' = 3-метилпиридиний), 88, 65—75 (неочищ.; перекристаллизовать в-во из смеси сп.-эф. не удалось); 4-метил-V, 72. IV (R'' = 4-метилпиридиний), 90, 161—163; акридин, 72, ХГА, 85, 233—235. Взаимодействием аминов с II получены следующие IVб в виде воскообразных или гелеобразных в-в (указаны амин, значение R'', значение R в II и одновременно в полученном IVб, продолжительность р-ции в часах, выход в %): V, пиридиний, C_2H_5, 90, 87; V, пиридиний, C_4H_9, 72, 83; V, пиридиний, C_8H_{17}, 72, 88; V, пиридиний, C_9H_{19}, 72, 70; V, пиридиний, $C_{13}H_{27}$, 90, 42; VI, хинолиний, C_8H_{17}, 69, 5,7. Образование III при действии первичных и вторичных аминов на I, вероятно, объясняется отщеплением HCl из I с последующим цианэтилированием ХГА, так как при кипячении 0,4 моля хлоргидрата пирролидина с 0,4 моля $CH_2=CHCN$ в 80 *мл* абс. спирта (72 часа) получается IIIа, выход 90% (неочищ.). Г. Браз

4619. О некоторых замещенных альдегидах хинолинового и пиридинового ряда. Матес, Зауэрмильх (Über einige substituierte Aldehyde der Chinolin- und Pyridinreihe. Mathes Wilhelm, Sauermilch Walter), Chem. Ber., 1957, **90**, № 5, 758—761 (нем.)

Окислением соответствующих производных хинальдина и α-пиколина при помощи SeO_2 или воздухом в газовой фазе получены следующие отвечающие общей ф-ле RCHO (I) альдегиды (указаны R, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С): 7-метилхинолил-2 (Iа), —, 87—88 (из бзн.); 6-метоксихинолил-2, —, 105 (из бзн.); пикрат, т. пл. 124—125° (из CH_3OH); 8-метоксихинолил-2, —, 103 (из бзн.); 6-хлорхинолил-2, —, 140 (из бзн.); в качестве побочного продукта получен 6-хлорхинолон-2, т. пл. 234—237°; 7-хлорхинолил-2, —, 159 (из бзн.); 8-хлорхинолил-2, —, 146 (из бзн.); 6-бромхинолил-2, —, 164 (из бзн.); 3-метилпиридил-2 (Iб), 52—54/0,2, —; оксим, т. пл. 151°; семикарбазон, т. пл. 197°; тиосемикарбазон, т. пл. 209°; фенилгидразон, т. пл. 160°; 5-метилпиридил-2 (Iв), 70—72/0,7, 41,5; оксим, т. пл. 158,5°; семикарбазон, т. пл. 208,5°; тиосемикарбазон, т. пл. 220,5°; фенилгидразон, т. пл. 160°; 3-оксипиридил-2 (Iг), —, 83 (выход 26,5%); оксим, т. пл. 171°. Описаны соответствующие производные Iб и Iв: пиридоины (т. пл. 107 и 126°), карбоновые-2 к-ты (т. пл. 118 и 124,5°), соответствующий Iб пиридил, т. пл. 105°, соответствующий Iв циангидрин, т. пл. 66°. Строение Iа (ср. РЖХим, 1957, 15382) и Iг доказано их окислением соответственно в 7-метилхинолилкарбоновую-2 к-ту (II), т. пл. 157° (разл.), и 3-оксипиридилкарбоновую-2 к-ту, т. пл. 216—217°. При декарбоксилировании II получен 7-хлорхинолин; пикрат, т. пл. 235°. А. Травин

4620. Новая реакция дезоксидирования окисей ароматических третичных аминов (дополнение). Реакция 1-окиси 4-нитрохинолина с бромокисью фосфора. Хамана, Хосидэ, Канэда (Pyridine 系アミンオキシドの一新脱オキシ反應. 補遺. 4-Nitroquinoline 2-Oxide と $POBr_3$ との反應. 濱名政和, 星出安雄, 金田旭立), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 12, 1337—1341 (японск.; рез. англ.)

Изучено взаимодействие N-окисей 4-нитрохинолина (I) и 4-нитропиридина (II) с бромистыми соединениями P (РЖХим, 1957, 8048). Р-ция N-окиси I (III) с $POBr_3$ протекает в двух направлениях в зависимости от т-ры. Главным продуктом р-ции, проведенной в $CHCl_3$ при 5°, является 2-бром-I (IV), выход 73%; из IV при гидрировании (Pd/C) может быть получен 4-аминохинолин, а с избытком $POBr_3$ — 2,4-дибромхинолин (V); выход V достигает 79% при кипячении IV с 2,5 моля $POBr_3$ 1,5 часа в этилацетате (VI). Второе направление р-ции III с $POBr_3$, роль которого усиливается при нагревании, образование N-окиси 4-бромхинолина (VII); которая так же, как IV, дает V при действии $POBr_3$ (в $CHCl_3$, 1,1 моля $POBr_3$, 10°, 15 мин., выход 40,6%) и кроме того, образует в этой р-ции 4-бромкарбостирил (VIII) с выходом 24%, в отличие от IV, который не превращается в VIII. Для р-ций III с $POBr_3$ (1 : 1,2, 15 мин.) перечислены р-ритель, т-ра в °С, выходы IV, V, VII, VIII в %, возврат III в %: $CHCl_3$, 5—10, 73, 2, 0,8, 0,4, 4; $CHCl_3$, 61, 25,6, 51, 0,8, 0,8, 2,5; VI, 5, 10,5, 0, 0, 0,8, 78; VI, 78, 3,8, 64, 5, 0,8, 0. Высокий выход V, полученный при нагревании, объясняется, по-видимому, вторичным превращением VII. Образование большого кол-ва IV в $CHCl_3$ при низкой т-ре свидетельствует о том, что N-окисная группа в III гораздо более активна, чем NO_2-группа. Основным направлением р-ции III с PBr_3 при 10° является дезоксидирование, т. е. образование I; кроме того, из этой р-ции получены IV (побочное направление процесса) и V, по-видимому, за счет дальнейшего превращения IV. При нагревании выход I падает, а V возрастает, т. е. и в этом случае роль побочного процесса увеличивается при нагревании. Для р-ций III с PBr_3 (15 мин.) перечислены р-ритель, кол-во PBr_3 в молях, т-ра в °С, выходы I, IV, V, 4-бромхинолина, VIII в %, возврат III в %: $CHCl_3$, 1,2, 10, 40,4, 15,8, 8,9, 0, < 1, 8; $CHCl_3$, 3, 10, 65,5, 13,5, 6,6, 2,7, < 1, 0; $CHCl_3$, 1,2, 61, 28,4, 9,8, 18,5, < 1, 15,5; $CHCl_3$, 3, 61, 41,5, 14,3, 5,3, 0, 0, 22,9; VI, 1,2, 10, 76,5, 6,8, 0, 0,9, 0, 6; VI, 3, 10, 94, 3, 0,7, 0, 0, 2; VI, 1,2, 78, 6,6, 3, 17,2, 47,3, < 1, 0; VI, 3, 78, 4,4, 3, 2,6, 87, 0, 0. Из р-ции N-окиси II с $POBr_3$, так же как из III, может быть получен 2-бром-II (0,22 *г* из 2 *г*).

Е. Головчинская

4621. 3,4-дигидро-4-фенилкарбостирил и -изокарбостирил и некоторые их производные. Стивенсон (3 : 4-dihydro-4-phenyl-carbostyril and -isocarbostyril and some of their derivatives. Stephenson E. F. M., miss), J. Chem. Soc., 1956, July, 2557—2558 (англ.)

Улучшен ранее описанный метод (Hauser, Reynolds, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 2404) получения 4-фенилкарбостирила (I) применением полифосфор-

ной к-ты (II) для циклизации $C_6H_5NHCOCH_2COC_6H_5$ (III); I восстановлен в 3,4-дигидро-I (IV) с помощью амальгамы Na (V), каталитич. восстановление не удалось. В присутствии Pd-черни IV дегидрируется в I. IV получен также из 3-фенилинданона (VI) р-цией Шмидта. Циклизацией $(C_6H_5)_2CHCH_2NHCOOC_2H_5$ (VII) в присутствии II получен 3,4-дигидро-4-фенилизокарбостирил (VIII), который дегидрируется (Pd-чернь) в 4-фенилизокарбостирил (IX). К р-ру 63 *г* P_2O_5 в 36 *мл* H_3PO_4 добавляют (105°) 2,39 *г* III, через 30 мин. (т-ру бани повышают от 123 до 143°) выливают на лед и через 5—6 час. выделяют 1,55 *г* I, т. пл. 259—261° (из водн. сп.); из I и $POCl_3$ получен 2-хлор-4-фенилхинолин, т. пл. 91—92°. К 0,88 *г* I в 80 *мл* спирта и 12 *мл* воды добавляют (45 мин., 20°) 55 *г* V, через 2 часа декантируют, разбавляют 200 *мл* воды и подкисляют HCl (к-той), через 4 часа выделяют 0,76 *г* IV и очищают сублимацией при 190—210°/0,2 *мм*, т. пл. 180—180,5° (из водн. сп.). К 0,58 *г* азида Na, 1,04 *г* VI в 30 *мл* $CHCl_3$ добавляют за 30 мин. (20—25°) 3 *мл* конц. H_2SO_4, через 1 час (40°) декантируют хлороформный слой и выливают остаток на лед, через 24 часа экстрагируют C_6H_6 и очищают полученный IV (общий выход 275 *мг*) сублимацией. К р-ру 21 *г* P_2O_5 в 12 *мл* H_3PO_4 добавляют (110°) 1,47 *г* VII, нагревают (до 148° за 50 мин.), выливают на лед, через 6 час. выделяют 0,93 *г* неочищ. VIII (очистка сублимацией при 170—180°/0,2 *мм*), т. пл. 173,5—174° (из бзл.). VII (т. пл. 70—71°) получен из $(C_6H_5)_2CHCH_2NH_2$; хлоргидрат, т. пл. 259—261°; диацетильное производное, т. пл. 96—97° (из водн. сп., очистка сублимацией при 190°/0,4 *мм*). 200 *мг* VIII нагревают (255—265°, N_2) со 100 *мг* Pd-черни, получают 170 *мг* неочищ. IX, т. пл. 243,5—244,5° (из сп., сублимация при 190—205°/0,5 *мм*). К 70 *г* P_2O_5 в 40 *мл* H_3PO_4 добавляют (105°) 4,52 *г* $(C_6H_5)_2CHCH_2COOH$, через 30 мин. (105—110°) выливают на лед и нейтрализуют NaOH, через 6 час. промывают Na_2CO_3 полученный VI, выход 2,88 *г*, т. пл. 78,5—79,5° (сублимация при 155°/0,4 *мм* из бан.). Нагреванием (250°, 35 мин., N_2) 100 *мг* IV с 50 *мг* Pd-черни получают I.

Г. Крюкова

4622. Новый способ получения эфиров хинолил- и пиридилуксусных кислот. Зымалковский, Шауэр (Über eine neue Darstellung von Chinolyl- und Pyridylessigsäureestern. Zymalkowski F., Schauer W.), Arch. Pharmazie, 1957, 290/62, № 5, 218—224 (нем.)

Синтезированы $RCH_2COOC_2H_5$ (I), где R-остаток C_5H_5N или хинолина, по схеме: RCHO (II) + C_6H_5COCl (III) + KCN → RCH(CN)$OCOC_6H_5$ (IV) → RCH($CONH_2$)$OCOC_6H_5$ (V) → RCH_2CONH_2 (VI) → I. К охлажд. до —15° р-ру 5 *г* гидрата II (R-хинолил-4) и 4,03 *г* III в 45 *мл* эфира медленно и при хорошем размешивании прибавляют р-р 2 *г* KCN в 10 *мл* воды и размешивают (—10°, 2 часа), получают IV (R-хинолил-4) (IVa), выход 84,7%, т. пл. 133—134° (из сп.) Аналогично получают IV (R-хинолил-2), выход 82,4%, т. пл. 114—116° (из CH_3OH). К охлажд. до —15° р-ру 7,2 *г* III в 25 *мл* абс. эфира каплями прибавляют одновременно (атмосфера N_2) р-р 5 *г* II (R-пиридил-4) в 20 *мл* эфира и р-р 3,35 *г* KCN в 10 *мл* воды, размешивают (—10°, 2 часа), получают IV (R-пиридил-4), выход 78%, т. пл. 130—132° (из CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. > 180° (разл.). Аналогично получают другие IV (указаны R, выход в %, т. пл. в °C): пиридил-2, 97,3, 100—102 (из сп.); пиридил-3, 50, 94 [из (*изо*-C_3H_7)$_2$O]. К охлажд. до —15° (70 *мл*) конц. H_2SO_4 прибавляют 5 *г* IVa, размешивают до растворения (~5 час.), оставляют на 10 час. при ~0°, выливают на 250 *г* льда, нейтрализуют р-ром NaOH и подщелачивают р-ром Na_2CO_3; получают V (R-хинолил-4) (Va), выход 85,8%, т. пл. 198—199° (из водн. сп.). Аналогично получают следующие V (указаны R, выход в %, т. пл. в °C): хинолил-2, 78,2, 212—216 (из сп.); пиридил-4, 74,5, 196—198 (из водн. сп.); пиридил-2, 78,2, 140—142 (из водн. сп.); пиридил-3, 63, 163—164 (из воды). Р-р 3 *г* Va в 150 *мл* абс. спирта гидрируют над 3 *г* $Pd/BaSO_4$ (~20°, 1 *экв* H_2) и выделяют VI (R-хинолил-4) (VIa), выход 90,4%, т. пл. 211—213° (из сп.). Аналогично получают следующие VI (указаны R, выход в %, т. пл. в °C): хинолил-2, 66, 189—190 (из сп.); пиридил-4, 75,3, 142—144 (из сп.-эф.-петр. эф.); пиридил-2, 91,7, 123—124 (из бзл.). Р-р 1 *г* VIa в 20 *мл* абс. спирта насыщают сухим HCl, кипятят 4 часа, упаривают досуха в вакууме, остаток растворяют в воде, прибавляют эфир и подщелачивают при охлаждении р-ром Na_2CO_3; из эфирного р-ра получают I (R-хинолил-4), выход 91%, т. пл. 64° (из этилацетат-петр. эф.-гексана); хлоргидрат, т. пл. 145—150° (разл.). Аналогично получают другие I (указаны R, время кипячения в часах, выход в %, т. кип. в °C/*мм*): хинолил-2, 12, 26,6, 130/0,5; пикрат, т. пл. 151—152°; пиридил-4, 2,5, 85,8, 127—128/14; хлоргидрат, т. пл. 162—163,5° (разл.); пиридил-2, —, 82,3, 129—131/12; пикрат, т. пл. 138,5—140°.

А. Травин

4623. Некоторые реакции замещения в ядре иона 4,7-дихлор-1-метилхинолиния. Шок (Some displacement reactions of 4,7-dichloro-1-methylquinolinium ion. Schock R. U.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 7, 1670—1672 (англ.)

Изучены р-ции взаимодействия сульфометилата 1-метил-4,7-дихлорхинолина (I) с неорганич. и органич. основаниями. При обработке I KOH образуется смесь 4,7-дихлор-1-метил-2-хинолина (II) и 7-хлор-1-метил-4-хинолона (III). Р-ция I с аминами и хлоргидратами ароматич. аминов приводит к замещению на аминогруппу хлора в положении 4; при повышенной т-ре на аминогруппу замещается также хлор в положении 7. Взаимодействием I с дихлоргидратом 4-амино-2-диэтиламинометилфенола (IV) получен хлорметилат амодиахина (V). Смесь 50 *г* 4,7-дихлорхинолина, 75 *мл* диметилсульфата и 400 *мл* C_6H_6 кипятят 5 час.; получают I, выход 99%, т. пл. 176—177° (разл.; из ацетона CH_3OH). Р-р 3 *г* KOH в 20 *мл* воды прибавляют к р-ру 6 *г* I в 60 *мл* воды и выделившийся после стояния осадок очищают кристаллизацией из CH_3OH; получают II, выход 0,81 *г*, т. пл. 159—160°. Обработка II PCl_5 приводит к 2,4,7-трихлорхинолину, т. пл. 100—101°. Фильтрат после отделения II упаривают до небольшого объема; получают III, выход 1,2 *г*, т. пл. 235—236° (из разб. CH_3OH). Р-р 5 *г* I и 5 *г* $NaHCO_3$ в 100 *мл* воды нагревают 4 часа при ~ 100°; получают III, выход 84%. К р-ру 4 *г* I в 30 *мл* CH_3OH прибавляют 4 *мл* пиперидина (VI), оставляют на ~ 12 час., обрабатывают р-ром 4 *г* NaJ в воде; получают йодистый 4-пиперидил-7-хлор-1-метилхинолиний, выход 3,8 *г*, т. пл. 257—258°. Смесь 5 *г* I и 15 *мл* VI нагревают 5 час. при 100°, прибавляют 100 *мл* эфира, декантируют и осадок обрабатывают р-ром 5 *г* NaJ в 100 *мл* воды; получают йодистый 4,7-дипиперидил-1-метилхинолиний (VII), выход 3 *г*, т. пл. 237—238° (из воды). Смесь 1 *г* VII, 5 *г* KOH и 125 *мл* воды нагревают 16 час. при ~100° и извлекают $CHCl_3$ (75 *мл* × 2); получают 7-пиперидил-1-метил-4-кето-1,4-дигидрохинолин, выход 0,51 *г*, т. пл. 166—167° (из ацетона-циклогексана). Аналогично указанному для VII, из 4 *г* I и 10 *мл* *н*-амиламина получают йодистый 4,7-ди-*н*-амиламино-1-метилхинолиний, выход 3,1 *г*, т. пл. 216—218° (из CH_3OH), р-р 3,24 *г* I и 5 *г* 2-аминопиридина в 50 *мл* CH_3OH оставляют на 16 час., нагревают до растворения осадка и обрабатывают 2—3 *г* NaJ;

получают йодистый 7-хлор-4-(α-пиридиламино)-1-метилхинолиний, выход 3,1 *г*, т. пл. 268—269° (из CH_3OH). Р-р 0,02 моля **I** и 0,02 моля $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ в 60 *мл* воды оставляют на 72 часа, нагревают до кипения, нейтрализуют NH_4OH и прибавляют NaCl; получают хлористый 7-хлор-4-фениламино-1-метилхинолиний, выход 6,5 *г*, т. пл. 285—286° (разл.; из ацетона). Р-р 0,05 моля **I** и 0,055 моля $4\text{-}HOC_6H_4NH_2 \cdot HCl$ в 75 *мл* воды оставляют на 16 час.; получают хлористый 7-хлор-4-*n*-оксифениламино-1-метилхинолиний (**VIII**), выход 10,6 *г*. Р-р 4 *г* **VIII** в 350 *мл* воды обрабатывают NH_4OH; получают 7-хлор-4-*n*-оксифенилимино-1-метил-1,4-дигидрохинолин, выход 3 *г*, т. пл. 275—277° (из $HCON(CH_3)_2$). Р-р 12,8 *г* **I** и 10,6 *г* **IV** в 75 *мл* воды оставляют на 24 часа, подщелачивают NH_4OH, осадок отделяют, растворяют в 400 *мл* ацетона и осаждают 15 *мл* конц. HCl; получают **V**, выход 11,8 *г*, т. пл. 132—134° (из CH_3OH и ацетона). Р-р 4 *г* **V** в 100 *мл* воды подщелачивают NH_4OH; получают 7-хлор-4-(4'-окси-5'-диэтиламинометилфенилимино)-1-метил-1,4-дигидрохинолин, выход 3,1 *г*, т. пл. 143—144° (из разб. CH_3OH). Л. Яхонтов

4624. Фурохинолины. VIII. Синтез и гидрирование 5-метилфуро[3,2-c]хинолинона-4. Ота, Мори (Furoquinolines. VIII. Synthesis and hydrogenation of 5-methylfuro [3,2-c] quinolin-4-one. Ohta Tatsuo, Mori Yo), Proc. Japan. Acad., 1956, **32**, № 10, 769—773 (англ.)

Описан синтез 5-метилфуро[3,2-c]хинолинона-4 (**I**). 3-(β-этоксиэтил)-4-оксикарбостирил (**II**) циклизуется в 2,3-дигидрофуро[3,2-c]хинолинон-4(5H) (**III**), который при метилировании образует 2,3-дигидро-5-метилфуро[3,2-c] хинолин-OH-4 (**IV**), полученный также прямо из $C_6H_5NHCH_3$. При дегидрировании **IV** получают **I**. 0,1 *г* **II** в 5 *мл* $(C_6H_5)_2O$ кипятят 5 час., по охлаждении прибавляют петр. эфир, получают **III**, т. пл. 280—282° (из пиридина). К 2 *г* **III** прибавляют попеременно 4 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 5 *мл* 50%-ного KOH, оставляют стоять, прибавляют 50 *мл* воды, экстрагируют теплым C_6H_6, хроматографируют на Al_2O_3, выделяют 1,2 *г* **IV**, т. пл. 137—138°. 13,8 *г* диэтилового эфира β-этоксиэтилмалоновой к-ты, 6,4 *г* N-метиланилина и 50 *мл* $(C_6H_5)_2O$ кипятят 6 час., выделяют **IV**, выход 58,5%. 2,7 *г* **IV**, 2 *г* 10%-ного Pd/C и 30 *мл* $(C_6H_5)_2O$ кипятят 14 час., выделяют 0,7 *г* **I**, т. пл. 132—133° (из разб. сп.). 0,2 *г* фуро[3,2-c]хинолинона-4(5H) (**V**) в 200 *мл* спирта и 0,2 *г* **I** в 60 *мл* спирта соответственно гидрируют с PdO, получают **III** и **IV**. 20 *г* метилового эфира N-метилантраниловой к-ты и 20 *г* масляного ангидрида нагревают (~100°, 2 часа), получают 19 *г* метилового эфира N-бутирил-N-метилантраниловой к-ты (**VI**), т. кип. 155—156°/3—4 *мм*, 12 *г* **VI** кипятят в толуоле с 1,5 *г* Na, получают 5,1 *г* 3-этил-4-окси-1-метилхинолин-2-она (**VII**), т. пл. 185° (из разб. сп.). 0,1 *г* **V** и 0,1 *г* **I** гидрируют (~20°, 760 *мм*) с Pt (из 0,1 *г* PtO_2), получают соответственно 3-этил-4-оксихинолинон-2, т. пл. 262° и **VII**. Ю. Розанова

4625. Бимолекулярные соединения, получаемые при восстановлении азотистых гетероциклов путем растворения металла. Эллиотт, Мак-Грифф (Bimolecular compounds from dissolving-metal reductions of N-heterocyclics. Elliott I. W., Jr, McGriff R. B.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 5, 514—516 (англ.)

Изохинолин (**I**) при действии Zn в $(CH_3CO)_2O$ восстанавливается в 2,2'-диацетил-1,2,1',2'-тетрагидро-1,1'-диизохинолин (**II**). Аналогично из 3-метил-**I** образуется 3,3'-диметил-**II** (**III**). При замене $(CH_3CO)_2O$ на C_6H_5COCl **I** дает 2,2'-дибензоил-1,2,1',2'-тетрагидро-1,1'-диизохинолин (**IV**). При восстановлении в сходных условиях акридин (**V**) превращается в 9,10,9',10'-тетрагидро-9,9'-биакридин (**VI**). К р-ру 25 *г* **I** в 110 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют за 2 часа 20 *г* Zn-пыли, перемешивают еще 2 часа, фильтруют, фильтрат обрабатывают CH_3OH, упаривают и выделяют **II**, выход 18%, т. пл. 193—194°. Для доказательства строения **II** гидролизуют кипячением (30 мин.) со смесью 20 *мл* H_2SO_4 и 15 *мл* воды, приливают 200 *мл* воды и к кипящему р-ру прибавляют водн. р-р 2,8 *г* $K_2Cr_2O_7$; получают 1,1'-диизохинолин (**VII**), т. пл. 161—163°. Для сравнения **VII** получен также по схеме: **I** → N-окись-**I** (выход 53%) → 1-хлоризохинолин → **VII** (выход 8%). 43 *г* 3-метил-**I** в 125 *мл* $(CH_3CO)_2O$ восстанавливают действием 25 *г* Zn-пыли, выход **III** 1,4%, т. пл. 181—183°. 20 *г* **I** в 29 *г* C_6H_5COCl и 100 *мл* $HCON(CH_3)_2$ восстанавливают действием 13 *г* Zn-пыли, как указано выше, реакционную смесь выливают в воду, фильтруют и фильтрат смешивают с большим кол-вом воды. Выделившееся масло растирают с водой, прибавляют CH_3OH и получают **IV**, выход 6%, т. пл. 246—247° (из сп.-хлф.). УФ-спектры **II**, **III** и **IV** сходны со спектрами 2-бензоил-1,2-дигидроизохинальдонитрила (**VIII**) и 2-бензоил-3-метил-1,2-дигидроизохинальдонитрила (**IX**), что также подтверждает строение продуктов восстановления **I** и **III**. К кипящему р-ру 20 *г* **V** в 125 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют за 1,5 часа 13 *г* Zn-пыли, перемешивают еще 30 мин., оставляют на 12 час., фильтруют, промывают водой и кристаллизуют из $HCON(CH_3)_2$, получают **VI**, т. пл. 247—248°. При попытке прогидролизовать **VI** кипячением (36 час.) с HCl (к-той) получается **V**, выход 64%. Образование **V** объясняется тем, что **VI** при нагревании диспропорционируется на **V** и акридан, последний O_2 воздуха окисляется в **V**. Приведены положения полос в УФ-спектрах ($\lambda_{макс}$ и lg ε) соединений **II**, **III**, **IV**, **VIII** и **IX**. Г. Браз

4626. К изучению 1-фенил-2-метил-1,2-дигидроизохинолина. Брук, Каррер (Zur Kenntnis des 1-Phenyl-2-methyl-1,2-dihydro-isochinolins. Brook P. R., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 2, 260—264 (нем.)

Показано, что соединения, образующиеся при взаимодействии йодметилата изохинолина с C_6H_5MgBr (Freund, Bode, Chem. Ber., 1909, **42**, 1746) и при восстановлении йодметилата 1-фенилизохинолина $LiAlH_4$ (Schmid, Karrer, Helv. chim. acta, 1949, **32**, 960) идентичны и представляют собой 1-фенил-2-метил-1,2-дигидроизохинолин (**I**). При изучении устойчивости **I** по отношению к к-там в атмосфере N_2 и O_2 найдено, что отмеченное в литературе быстрое разрушение **I** к-тами имеет место только в присутствии O_2. Высказано мнение, что в кислой среде **I** имеет форму иммониевой соли (**II**), которая частично может перегруппировываться в неионогенное, псевдо-четвертичное соединение (**III**). Р-р 163 *мг* **I** в 1 *мл* спирта, содержащего 0,25 *мл* конц. HCl, разбавляют 5 *мл* воды, прибавляют избыток KCN в 1 *мл* воды и подкисляют HCl (к-той) до pH 1—2, получают **III** (X = CN), выход 167 *мг*, т. пл. 124—125,5° (из разб. сп.). Строение этого соединения доказано почти полной идентичностью его УФ-спектра со спектром 1-фенил-2-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина. Последний получен восстановлением **I** при помощи $NaBH_4$. А. Травин

4627. 2,3,4,5-тетрагидро-1-метил-5-оксо-6,7-бензазепин. Браунхолц, Манн (2 : 3 : 4 : 5-tetrahydro-1-methyl-5-oxo-6 : 7-benzoazepine. Braunholtz J. T., Mann F. G.), Chemistry and Industry, 1957, № 9, 266—267 (англ.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1956, 25800), синтезирован 2,3,4,5-тетрагидро-1-метил-5-оксо-6,7-бензазепин (I), т. кип. 119—120°/0,2 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 202—203°; семикарбазон, т. пл. 198°; хлоргидрат, т. пл. 160—161° (из сп.; разл.). Строение I подтверждено сравнением УФ-спектров в спирте I и 1,2,3,4-тетрагидро-1-метил-4-оксохинолина. А. К.

4628. **Пиридо-[2,3,4,5-*l,m,n*]-фенантридин. Мосби** (Pyrido[2,3,4-*lmn*]phenanthridine. Mosby W. L.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 6, 671—673 (англ.)

Описан синтез пиридо-[2,3,4,5-*l,m,n*]-фенантридина (I) и 5,10-диметил-I (II). 450 *г* 2-нитрохлорбензола нагревают до 240—245°, прибавляют за 2 часа небольшими порциями 450 *г* Cu-порошка, перемешивают еще 2 часа при 250°, выливают в 2 *л* толуола и фильтруют. Толуольный р-р хроматографируют на Al_2O_3, первую часть фильтрата отбрасывают, вымывают толуолом и выделяют из р-ра 2,2'-динитродифенил (III), выход 71%, т. пл. 119—122° (из бзл.). Смесь 60 *г* Fe-порошка, 30 *мл* воды и 2 *мл* CH_3COOH кипятят 15 мин., затем постепенно прибавляют 0,1 моля III и одновременно приливают в несколько приемов 10 *мл* спирта, кипятят 5,5 часа, добавляют 200 *мл* C_6H_6 и нагревают еще 1 час. Бензольный р-р отделяют, р-ритель отгоняют и получают 2,2'-диаминодифенил (IV), выход 97,8%, т. пл. 75,4—77,6°. Из смеси 92 *г* IV и 80 *мл* 98%-ной HCOOH отгоняют воду и HCOOH до тех пор, пока т-ра жидкости не поднимется до 150°, выдерживают при 150° 30 мин., охлаждают, остаток растирают со спиртом и отфильтровывают 2,2'-диформамидодифенил (V), выход 91,7% (неочищ.), т. пл. 147,2—147,8° (из CH_3OH). Аналогично при нагревании 18,4 *г* IV с 10 *мл* CH_3COOH и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (150°, 10 мин.) с последующей обработкой охлажд. смеси небольшим кол-вом CH_3OH получают 21,5 *г* неочищ. 2,2'-диацетамидодифенила (VI), т. пл. 164,2—165,3° (из бзл.). Сплавляют смесь 35 *г* безводн. $AlCl_3$ с 15 *г* NaCl, нагревают на бане до 250°, сразу прибавляют 10 *г* V, перемешивают 2 часа при 250° и выливают в смесь льда с HCl (к-той). Полученный р-р кипятят, фильтруют, упаривают до начала кристаллизации и выделяют хлоргидрат I, выход 12%, т. пл. 301—302° (из воды), либо упаривают до ~300 *мл* и прибавляют р-р пикриновой к-ты в CH_3OH, выход пикрата I 30,4%, т. пл. 226, 8—228,3° (из CH_3OH). I выделяют из его хлоргидрата, т. пл. 220—220,7° (из C_5H_5N). Аналогично I из VI получают II, выход 13%, т. пл. 260—261,4° (из C_5H_5N); пикрат плавится при 261—261,5°, если капилляр опустить в прибор при 260°. Приведены кривые УФ-спектров I, II и пирена, а также положения полос в УФ-спектре ($\lambda_{макс}$ и lg ε) I и II. Г. Браз

4629. **Приготовление некоторых производных меримина. Райт, Уэбб, Смит** (The preparation of some merimine derivatives. Wright William B., Jr, Webb John S., Smith James M., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 9, 2199—2203 (англ.)

Восстановлением γ-лактама 3-амино-5-аминометил-2-метилизоникотиновой к-ты (I) действием $LiAlH_4$ получают 6-метил-7-аминомеримин (IIа). Так как прямое диазотирование IIа не приводит к получению определенных продуктов, то для получения 2,7-дизамещ. производных меримина диазотированию подвергают (IIб) и (IIв). Кислотным или щел. гидролизом II (R' = $COOCH_5$) или II (R' = COC_6H_5) получают II (R' = H), являющиеся сильными основаниями. При нагревании (IIг) с 48%-ной HBr получают (IIд). Каталитич. гидрированием (IIе) получают (IIж). (IIз) и (IIи), трудно получаемые через диазотирование, легко получают при бензоилировании IIе и (IIк) по Шоттену—Бауману с хорошими выходами. II (R' = C(=NH)-NH_2) и II (R' = $\overline{C{=}NCH_2CH_2NH}$) получены взаимодействием с тиурониевыми солями, II (R' = $CONH_2$) с KCNO, II [R' = $SO_2N(CH_3)_2$] с $ClSO_2N(CH_3)_2$, а II (R' = $SO_2C_6H_4NH_2$-*n*) гидролизом соответствующих II (R' = $SO_2C_6H_4NHCOCH_3$-*n*), получаемых при взаимодействии II (R' = H) с $ClSO_2C_6H_4NHCOCH_3$-*n*. При ацетилировании II (R' = H) действием $(CH_3CO)_2O$ получают II (R' = $COCH_3$), легко дающие йодметилаты. К р-ру 2,0 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* тетрагидрофурана (III) добавляют р-р 1,0 *г* I в 200 *мл* III (45—50°, ток N_2), нагревают (60—65°, 7 час.) и выдерживают ~12 час. при ~20°, выделяют дихлоргидрат (ДХГ) IIа, выход 15%. Из 4,55 *г* которого и 2,16 *г* CH_3ONa в 20 *мл* абс. спирта (20°, перемешивание, 2 часа, ток N_2) после упаривания в вакууме получают IIа, выход 67%, т. пл. 167—169°.

а R=NH_2, R'=H; б R=NH_2, R'=$COOC_2H_5$; в R=NH_2, R'=COC_6N_5; г R=OCH_3, R'=H; д R=OH, R'=H; е R=Br, R'=H; ж R=R'=H; з R=Br, R'=COC_6H_5; и R=J, R'=COC_6H_5; к R=J, R'=H; л R=OH, R'=$COOC_2H_5$; м R=J, R'=$COOC_2H_5$; н R=Br, R'=$COOC_2H_5$; о R=H, R'=$COOC_2H_5$; п R=CCH_3, R'=COC_6H_5; р R=OH, R'=COC_6H_5; с R=OCH_3, R'=C(=NH)NH_2; т R=OCH_3, R'=$SO_2C_6H_4NHCOCH_3$-*n*

К р-ру 448 *г* ДХГ IIа в 2500 *мл* воды с 800 *мл* 5 н. NaOH добавляют при 10° 194 *мл* $ClCOOC_2H_5$ и 400 *мл* 5 н. NaOH (15 мин., т-ра поднимается до 20°), перемешивают 1,5 часа и получают IIб; моногидрат, выход 65%, т. пл. 182—183° (из сп.). К р-ру 280 *г* ДХГ IIа и 150 *г* NaOH в 2400 *мл* воды добавляют 165 *г* C_6H_5COCl (30—35°, 40 мин.), смесь перемешивают 2 часа (30—35°) и отфильтровывают IIв, выход 61%, т. пл. 202—203° (из сп.). К смеси 95,5 *г* моногидрата IIб 320 *мл* 5 н. HCl и 4 *л* льда и воды добавляют р-р 29 *г* $NaNO_2$ в 150 *мл* воды (10 мин.), смесь нагревают до 25° (3 часа), р-ром NaOH доводят до pH 3, упаривают в вакууме досуха, экстрагируют горячим спиртом хлоргидрат (IIл), выход 69%, т. пл. 246° (разл.; из сп.). К смеси 239 *г* моногидрата IIб, 1,2 *л* 5 н. H_2SO_4 и 6,2 *л* воды добавляют р-р 72 *г* $NaNO_2$ в 300 *мл* воды (т-ра от —2 до —5°, 5 мин.), перемешивают 20 мин. (т-ра от —2 до —5°) и выливают в р-р 176 *г* KJ в 500 *мл* воды, нагревают (до 25—30°, 4 часа), добавляют $NaHCO_3$ и получают (IIм), выход 34%, т. пл. 130—131° (из сп.). Р-р 2,9 *г* $NaNO_2$ в 30 *мл* воды добавляют (т-ра от —1 до —4°, 5 мин.) к смеси 9,56 *г* моногидрата IIб, 15 *мл* 48%-ной HBr и 150 *мл* воды, выдерживают (т-ра от —1 до —4°, 20 мин.) и выливают в р-р 7 *г* Cu_2Br_2 в 25 *мл* 48%-ной HBr и 15 *мл* воды, смесь выдерживают (20°, 12 час.), нагревают до 60°, пропускают ток H_2S, фильтруют, добавляют $NaHCO_3$ и получают (IIн), выход 28%, который получают также из IIе и $ClCOOC_2H_5$ в присутствии водн. р-ра щелочи — выход 78%, т. пл. 99—101° (из эф.). Р-р 2,17 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды добавляют к р-ру 7,17 *г* моногидрата IIб и 24 *мл* 5 н. HCl в 200 *мл* воды (10 мин., т-ра от 0 до —5°), перемешивают 5 мин., добавляют 19,8 *г* 50%-ной фосфорноватистой к-ты (0—22°, 7 час.), добавляют $NaHCO_3$ до тех пор, пока смесь не перестанет дымиться, выделяют хлоргидрат в-ва (IIо), выход 45%. Взаимодействием IIж с $ClCOOC_2H_5$ в присутствии водн. р-ра щелочи получают IIо, выход 67%; хлоргидрат, т. пл. 221—223° (разл.; из сп.-эф.). К смеси 101 *г* IIв, 4 *л* CH_3OH и 166 *мл* конц. HCl добавляют р-р 56 *г* $NaNO_2$ в 160 *мл* воды (48—59°, 1 час.), нагревают 1 час (48—59°), частично упаривают, разбавляют водой, добавлением $NaCO_3$ доводят до pH 8, удаляют CH_3OH, подкисляют (pH 3), осветляют углем и доводят (Na_2CO_3) до pH 5,2. Получают (IIп), выход 38%, т. пл. 149—151° (из сп.-$CH_3COOC_3H_7$-*изо*). К 76 *г* IIв, 3500 *мл* воды и 240 *мл* 5 н. HCl (от 0 до —5°) добавляют р-р 21 *г* $NaNO_2$ в 100 *мл* воды (от 0 до —5°, 30 мин.), нагревают до 28° (2 часа), доводят добавлением 5 н. NaOH

до pH ~3 и упаривают в вакууме. Получают хлоргидрат (**IIр**), выход 59%, т. пл. 228—230° (из сп.). Нагревают смесь 295 *г* **IIп**, 1,1 *л* 5 н. NaOH и 1,8 *л* спирта (~100°, 3 часа). После охлаждения добавляют 475 *мл* конц. HCl, удаляют спирт, добавляют смесь 200 *мл* конц. HCl и 400 *мл* воды, отфильтровывают C_6H_5COOH, добавляют 530 *мл* 5 н. NaOH, упаривают остаток в воде, подкисляют конц. HCl и получают ДХГ **IIг**, выход 65%, т. пл. ~ 290° (разл.; из разб. сп.). Кипячением смеси 166 *г* последнего, 75,5 *г* CH_3ONa и 1,5 *мл* спирта (3 часа, ток N_2) получают **IIг**, выход 76%, т. кип. 125—130°/2 *мм*, т. пл. 57—59°. Нагревают 10 *г* хлоргидрата **IIр** и 80 *мл* 5 н. HCl (~100°, 5 час.), удаляют C_6H_5COOH и получают ДХГ **IIд**, выход 91%, т. пл. > 290°. Щел. гидролизом монохлоргидрата **IIл** получают **IIд**, выход 68%. При нагревании **IIг** с 48%-ной HBr (к-та) (~100°, 16 час.), выход ДХГ **IIд** 70%. Нагревают 86 *г* **IIн**, 267 *мл* 4,5 н. NaOH и 333 *мл* спирта (~100°, 2,5 часа), охлаждают, фильтруют, добавляют 125 *мл* конц. HCl, упаривают досуха. остаток промывают спиртом, смешивают с 26,4 *г* CH_3ONa 500 *мл* спирта (20°, 1 час. и кипячение, 30 мин.), фильтруют, насыщают HCl (газ) и получают ДХГ **IIе**, выход 84%, т. разл. ~ 275° (из 85%-ного сп.). Нагреванием 113 *г* **IIн** в 500 *мл* конц. HCl (100°, 30 мин.) и упариванием досуха в вакууме получают ДХГ **IIе**, выход 67%. При щел. гидролизе (см. выше) **IIм** выделяют ДХГ **IIк**, выход 28%, т. пл. 257° (разл.; из водн. ацетона). Кислотным гидролизом (см. выше) **IIо** получают ДХГ **IIж**, выход 76%, т. пл. 280° (разл.); при щел. гидролизе выход 30%. Гидрированием (в приборе Парра для встряхивания) р-ра 5,72 *г* ДХГ **IIе** в 50 *мл* воды в присутствии 1 *г* Pd/C, фильтрованием, упариванием досуха, растворением в спирт. р-ре HCl и упариванием досуха получают смешанный хлоргидрат-бромгидрат **IIж**, выход 92%. ДХГ **IIк** и C_6H_5COCl в р-ре щелочи дают **IIи**, т. пл. 193—195° (разл.); аналогично получают **IIз**, т. пл. 174—176°. Р-р 1,7 *г* **IIг** и 1,85 *г* бромистого S-этилтиурония в 10 *мл* спирта оставляют (20°, 2 часа), затем нагревают (~100°, 1 час) и получают бромгидрат в-ва (**IIс**), выход 87%, темнеет при 260° (из разб. сп.); аналогично из **IIа** получают II ($R = NH_2$, $R' = C(=NH)NH_2$), определенной т-ры плавления нет (из воды). **IIг** с йодгидратом 2-метилмеркаптоимидозолина (аналогично получению **IIс**) дает йодгидрат II ($R = OCH_3$, $R' = C{=}NCH_2CH_2NH$), выход 89%. К р-ру 2,37 *г* ДХГ **IIг** в 20 *мл* 1 н. NaOH добавляют 1,08 *мл* $ClSO_2N(CH_3)_2$ и через 1 час 10 *мл* 1 н. NaOH. Получают II [$R = OCH_3$, $R' = SO_2N(CH_3)_2$], выход 33%, т. пл. 100—103° (из водн. сп.); аналогично получают: II [$R = OH$, $R' = SO_2N(CH_3)_2$], выход 33%, определенной т-ры плавления нет, и II [$R = OH$, $R' = SO_2N(C_2H_5)_2$], выход 22%, т. пл. 195—197°. Смесь 32,8 *г* **IIг**, 200 *мл* 1 н. HCl и 16,2 *г* KCNO оставляют при 20° (12 час.), нагревают (~100°, 30 мин.) и получают II ($R = OCH_3$, $R' = CONH_2$), выход 97%, т. пл. 233° (разл.). Аналогично получают II ($R' = CONH_2$) (приведены R, выход в %, т. пл. в °С): NH_2, 95, 275 (разл.); OH, 82, > 275; Br, 58, 243—244; J, 56, 232—234 (разл.). Смесь 49,3 *г* **IIд** и 150 *мл* $(CH_3CO)_2$ нагревают (~100°, 90 мин.) и выделяют II ($R = OH$, $R' = COCH_3$), выход 70%, т. пл. 115—116° (из сп.). Аналогично получают II ($R' = COCH_3$) (приведены R, выход в %, т. пл. в °С): $OCOCH_3$, 26, 143—144; $NHCOCH_3$, 71, 226—228. Смесь 2,06 *г* II ($R = OCH_3$, $R' = COCH_3$), 1,87 *мл* CH_3I и 15 *мл* спирта через 5 дней кипятят 90 мин., упаривают и разбавляют эфиром. Получают йодметилат II ($R = OCH_3$, $R' = COCH_3$), выход 89%, т. пл. 175—177° (из сп.). Аналогично получают йодметилаты II (приведены R, R', выход в %, т. пл. в °С): $OCOCH_3$, $COCH_3$, 61, 222—224; $NHCOCH_3$, $COCH_3$, 41, 198—199; H, $COOC_2H_5$, 54, 183—185. 1,18 *г* ДХГ **IIг**, 1,23 *г* *п*-$CH_3CONHC_6H_4SO_2Cl$ и 30 *мл* 1 н. NaOH (30—35°, 1 час и 100°, 2 часа) дают (**IIт**), выход 44%, т. пл. 212—213° (из сп.). Аналогично получают II ($R' = O_2SC_6H_4NHCOCH_3$-*п*) (приведены R, выход в %, т. пл. в °С): OH, 35, > 250; NH_2, полугидрат, 75, > 280. Нагреванием (100°, 1 час) смеси 1,08 *г* **IIт**, 20 *мл* спирта и 5 *мл* 5 н. NaOH с последующим упариванием и разбавлением водой получают II ($R = OCH_3$, $R' = O_2SC_6H_4NH_2$-*п*), выход 58%, т. пл. 204—205° (из сп.); аналогично из II ($R = NH_2$, $R' = O_2SC_6H_4COCH_3$-*п*) получают II ($R = NH_2$, $R' = O_2SC_6H_4NH_2$-*п*), выход 80%, т. пл. 217° (разл.) Р. О.

4630. Получение и свойства некоторых пиразолилуксусных кислот. Брейн, Файнер (The preparation and properties of some pyrazolylacetic acids. Brain E. G., Finar I. L.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2356—2359 (англ.)

С помощью р-ции Вильгеродта (РВ) синтезирован ряд пиразолилуксусных к-т $CH_3C = CRNR'N = CR''$ (I **а** $R = COOC_2H_5$, $R' = H$, $R'' = COCH_3$; **б** $R = COOH$, $R' = CH_3$, $R'' = COCH_3$; **в** $R = COOH$, $R' = H$, $R'' = COCH_3$; **г** $R = COOCH_3$, $R' = H$, $R'' = COCH_3$; **д** $R = COOCH_3$, $R' = CH_3$, $R'' = COCH_3$; **е** $R = COOC_2H_5$, $R' = CH_3$, $R'' = COCH_3$; **ж** $R = COOC_2H_5$, $R' = CH_3$, $R'' = CH_2CSN(CH_2CH_2)_2O$; **з** $R = COOH$, $R' = CH_3$, $R'' = CH_2COOH$; **и** $R = COOH$, $R' = H$, $R'' = CH_2COOH$; **к** $R = COOH$, $R' = H$, $R'' = CH_2CSN(CH_2CH_2)_2O$; **л** $R = H$, $R' = CH_3$, $R'' = COCH_3$; **м** $R = COOH$, $R' = CH_3$, $R'' = CH_2COOCH_3$; **н** $R = H$, $R' = CH_3$, $R'' = CH_2COOCH_3$; **о** $R = H$, $R' = CH_3$, $R'' = CH_2COOH$; **п** $R = R' = H$, $R'' = COCH_3$; **р** $R = R' = H$, $R'' = CH_2COOH$), причем в двух случаях выделены промежуточные продукты — хлоргидраты тионморфолидов $CH_3C = CRNH = CCH_2CSN(CH_2CH_2)O \cdot HCl$ (II **а** $R = COOC_2H_5$, **б** $R = H$). Изучено влияние некоторых I на прорастание пшеницы. 19,6 *г* **Iа** метилируют, гидролизуют и неочищ. продукт р-ции (17,5 *г*) кипятят 3 часа с 500 *г* 1%-ного HCl (газ) в CH_3OH, быстро упаривают, остаток обрабатывают эфиром и р-ром $NaHCO_3$, из водн. слоя подкислением выделяют **Iб**, выход 83%, т. пл. 189—191°, из эфирного слоя — **Iв**, выход 17%; 3 *г* **Iв** обрабатывают 100 *г* 1%-ного HCl в CH_3OH 3 часа, выход **Iг** 45%, т. пл. 157—158° (из водн. сп.); 14,5 *г* **Iб** кипятят с 400 *г* 1%-ного HCl в CH_3OH 3 часа, выход **Iд** 9,7%, т. пл. 110—111°. 0,024 моля **Iе**, 0,038 *г-атома* S и 7 *мл* морфолина (III) кипятят 1 час при 150°, массу растирают с водой, разб. HCl и водой, и выделяют **Iж**, выход 50%, т. пл. 103—104° (кремовые иглы, при быстром охлаждении) или 107—108° (ромбы или пластинки, при длительном контакте с маточным р-ром, обе формы из CH_3OH); обе формы дают идентичные ИК-спектры. 5 *г* **Iж** кипятят 5 час. с 75 *мл* 10%-ного спирт. р-ра KOH, добавляют 100 *мл* воды, упаривают до 50 *мл*, добавляют 50 *мл* 3 н. HCl и снова упаривают до 50 *мл*, выход **Iз** 82%, т. пл. 197°. 4 *г* **Iа** подвергают РВ аналогично предыдущему, кристаллич. в-во не образуется, реакционную смесь обрабатывают 10—15 *мл* конц. HCl и выделяют **IIа**, т. пл. 160—161° (из бзл.-хлф.). 1 *г* **IIа** кипятят 3 часа с 3 н. NaOH, фильтрат подкисляют и выделяют **Iи**, т. пл. 265—267° (из воды). По РВ из 4,2 *г* **Iв** получают **Iк**, т. пл. 235—236° (разл.; переосажден HCl и $NaHCO_3$); при гидролизе **Iк** выделяют **Iи**, выход 91%. При пиролизе 15 *г* **Iб** (240 ± 10°) выделяют перегонкой **Iл**, выход 76,5%, т. кип. 63—65°/0,1 *мм*, т. заст. 19—20°. 1,55 *г* **Iз** кипятят 3 часа с 250 *мл* 1%-ного HCl в CH_3OH, упаривают досуха, остаток растворяют в водн. $NaHCO_3$ и эфиром извлекают **Iм**, выход 90%, т. пл. 141—142°, 2 *г* последнего нагревают (200—240°, 1 час) и выделяют **Iн**, выход 70%, т. кип. 76—78°/0,05—0,08 *мм*; гидролизуя **Iн** спирт. р-ром KOH (1 час.), полу-

чают **Io**, выход 49%, т. пл. 107—109° (из бзл.-петр. эф. и бзл.). 6,75 *г* **In** вводят в РВ, избыток **III** удаляют в вакууме при 120—130°, остаток обрабатывают 10—20 *мл* конц. HCl, выход **IIa** 43%, т. пл. 206° (разл.; из сп.). 7 *г* **IIa** гидролизуют обычным образом, водн. фильтрат упаривают досуха при 130°/20 *мм* остаток извлекают кипящим спиртом и выделяют 0,4 *г* **Iр**, т. пл. 116—117° (из бзл.). С. Гурвич

4631. О продуктах конденсации арилкарбинолов с 1-фенил-3-метилпиразолоном-5. III. Гинзбург О. Ф., Гольдберг Ц. М., Квят Э. И., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 4, 993—997

При конденсации 1-фенил-3-метилпиразолона-5 (**I**) с 9-фенилксантгидролом (**II**) в спиртовой и уксуснокислой средах образуется 9-фенил-9-(1′-фенил-3′-метил-4′-, 5′-дигидро-5′-оксо-4′-пиразолил)-ксантен (**III**), устойчивый к водно-спиртовым щелочам. **III** под действием диазосульфаниловой к-ты (**IV**) расщепляется с выделением **II** и образованием красителя $CH_3C{=}NN(C_6H_5)$-$C(OH){=}CN{=}NC_6H_4SO_3H$-*n* (**V**). Аналогично действует **IV** на 1-фенил-3-метил-4-(9′-фенил-10′-метил-9′,10′-дигидроакридил-9′)-пиразолон-5 (**VI**), 1-фенил-3-метил-4-трифенилметилпиразолон-5 (**VII**), *бис*-фенил-*n*-диметиламинофенил-(1-фенил-3-метил-4, 5-дигидро-5-оксо-4-пиразолил)-метан и *бис*-(*n*-диметиламинофенил)-фенил-(1-фенил-3-метил-4, 5-дигидро-5-оксо-4-пиразолил)-метан (**VIII**). В связи с высказанным ранее предположением о способности **VIII** диссоциировать в нитробензоле за счет разрыва C—C-связи при $C_{(4)}$ пиразолонового кольца показано медленное увеличение электропроводности во времени для нитробензольных р-ров **VIII** и **VI** при 25°. Р-р 1,7 ммоля **I** и 1,4 ммоля **II** в 20 *мл* абс. CH_3OH кипятят 2 часа, выход **III** 95,8%, т. пл. 220—221°; при нагревании по 1,1 ммоля **I** и **II** в 10 *мл* лед. CH_3COOH (2 часа) выход **III** 95,6%. В 10 *мл* 60%-ного спирта, содержащего 1 *г* NaOH, растворяют 1 ммоль **III** и приливают р-р 1 ммоля **IV**, выпавший **II** отделяют, наличие **V** доказано снятием УФ-спектра. При аналогичной р-ции **VII** с **IV** выделяют трифенилкарбинол и идентифицируют в р-ре **V**. Сообщение II см. РЖХим, 1954, 28795. С. Гурвич

4632. Расщепление пиразолинового кольца при ацилировании. Ершов В. В., Кост А. Н., Евреинова Э. Б., Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 4, 813—816

Исследовано действие ацилирующих агентов на пиразолины в различных условиях. Установлено, что при прибавлении 3,5,5-триметилпиразолина (**I**) в избыток C_6H_5COCl в водн. щелочи идет отщепление протона из положения 4 с последующим раскрытием кольца **I** и образованием 1,2-дибензоилгидразина (**II**), а при обратном порядке смешивания компонентов или в безводн. среде отщепляется HCl и идет ацилирование с образованием 1-бензоил-**I** (**Ia**). Аналогично идет р-ция с азином ацетона. К р-ру 0,2 моля $(C_6H_5CO)_2O$ в 50 *мл* абс. C_6H_6 прибавляют 0,1 моля **I**, выделяют **Ia**, выход 83%, т. пл. 92,5—93° (из абс. сп.). В смесь 0,1 моля **I** и 50 *мл* 2 н. NaOH прибавляют по каплям 0,12 моля C_6H_5COCl, перемешивают 10 мин., кристалл промывают 40%-ным NaOH и отделяют **Ia**, выход 29,6%, из щел. вытяжки получают **II**, выход 22,4%, т. пл. 234—236°. При медленном прибавлении 11 *г* **I** к смеси 0,1 моля C_6H_5COCl, 25 *мл* C_6H_6 и 7 *г* влажной кристаллич. соды выделяют **II** с выходом 97%. При прибавлении C_6H_5COCl к **I** в присутствии C_6H_6 и влажной соды образуется **Ia** с выходом 67,5%. В безводн. среде C_6H_5COCl и **I** образуют **Ia**, выход 74%, т. кип. 145—149°/4 *мм*, т. пл. 92—93°. К 0,05 моля 4-этил-5-пропилпиразолина (**III**) (т. кип. 110—112°/22 *мм*, $n^{20}D$ 1,4682, d_4^{20} 0,9130) и 5 *г* соды прибавляют 0,07 моля C_6H_5COCl, выделяют 1-бензоил-**III**, выход 48,3%, т. кип. 180—181°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5689, d_4^{20} 1,0357. К 0,05 моля $C_5H_{11}COCl$ и 5 *г* влажной соды прибавляют 0,05 моля **I**, выделяют 1,2-дикапронилгидразин (**IV**), выход 80,6%, т. пл. 159° (из сп.). Аналогично из 0,1 моля $C_5H_{11}COCl$ и 0,1 моля 3-метил-5-фенилпиразолина получают **IV** с выходом 62%. Смесь 0,08 моля C_6H_5COCl, 0,036 моля 1-бензил-**I** и 4,5 *г* кристаллич. соды нагревают до кипения, выделяют N,N′-дибензоил-бензилгидразин, выход 16%, т. пл. 148° (из сп.). К 0,1 моля C_6H_5COCl прибавляют 11,2 *г* азина ацетона в 25 *мл* C_6H_6, а затем 30 *мл* воды, выделяют **II**, выход 72,5%, и семикарбазон ацетона, т. пл. 185—186°; если реакционную смесь сразу разогнать в вакууме, то получают **Ia**, выход 12,4%, т. кип. 145—147°/4 *мм*. Аналогично из 0,1 моля **I** в присутствии 5 *г* кристаллич. соды и 0,1 моля C_2H_5COCl получают 1-пропионил-**I**, выход 43%, т. кип. 125—127°, $n^{20}D$ 1,4779, d_4^{20} 0,9813; из 0,1 моля **I** и 0,1 моля C_3H_7COCl — 1-бутирил-**I**, выход 45,7%, т. кип. 121—123°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4665, d_4^{20} 0,9663; из 0,04 моля **I** и 0,06 моля *изо*-C_4H_9COCl в 25 *мл* C_6H_6 — 1-*изо*-валерил-**I**, выход 42,5%, т. кип. 108—110°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4712, d_4^{20} 0,9520; из 0,04 моля **I** и 0,05 моля *м*-$NO_2C_6H_4COCl$ — 1-(*м*-нитробензоил)-**I**, выход 72,3%, т. пл. 99,5—100° (из сп.). Ю. Розанова

4633. Моногидрат хлоргидрата 5,6-дихлор-1(3-диметиламинопропил)-бензимидазола. Типсон (5,6-dichloro-1(3-dimethylaminopropyl)-benzimidazole monohydrochloride monohydrate. **Tipson R. Stuart**), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 5, 587—588 (англ.)

Описан синтез моногидрата хлоргидрата 5,6-дихлор-1-(3-диметиламинопропил)-бензимидазола (**I**). Нитрованием 1,2,4-трихлорбензола (**II**) получают 2,4,5-трихлор-1-нитробензол (**III**), который с N, N-диметил-1,3-пропандиамином (**IV**) образуют N-(4,5-дихлор-2-нитрофенил)-N′,N′-диметил-1,3-пропандиамин (**V**). Каталитич. восстановлением **V** и конденсацией с HCOOH получают **I**. К 240 *мл* дымящей HNO_3 прибавляют 50 *мл* **II** (—1,5°, 2 часа), перемешивают при 0° 1 час, выливают в 1 л льда, выделяют **III**, выход 90%, т. пл. 57—59° (из гексана). К 7,9 *г* безводн. пиридина прибавляют 10,2 *г* **IV** и 25 *г* **III**, выделенные кристаллы с 100 *мл* безводн. толуола кипятят 3,5 часа, выделяют 23,1 *г* хлоргидрата **V** (**Va**), т. пл. 195—197° (из абс. сп.). Из р-ра **Va** в водном Na_2CO_3 и эфиром выделяют **V**, выход колич., т. пл. 34—35°. К р-ру 7 *г* **V** в 70 *мл* абс. спирта прибавляют 3 *г* 10%-ного Pd/C, встряхивают с H_2 при 20°, фильтрат смешивают с 8 *мл* конц. HCl, выпаривают досуха, прибавляют по 100 *мл* абс. спирта 2 раза, выпаривают, растворяют в 50 *мл* 4 н. HCl, прибавляют 4 *мл* 98%-ной HCOOH, кипятят 2 часа, разбавляют 250 *мл* воды, прибавляют 0,5 *г* угля, кипятят 20 мин., к фильтрату прибавляют 44 *мл* конц. NH_4OH, экстрагируют эфиром 6,5 *г* основания **I**, которые дают 6,7 *г* **I**, т. пл. 232—235° (из абс. сп.). Ю. Розанова

4634. Синтез бензимидазольных соединений, содержащих *бис*-(β-хлорэтил)-аминогруппу. Гинзбург О. Ф., Порай-Кошиц Б. А., Крылова М. И., Лотарейчик С. М., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 2, 411—414

С целью изучения физиологич. активности синтезированы 2-*бис*-(β-хлорэтил)-аминометилбензимидазол (**I**) и 1-β-хлорэтил-**I** (**II**). Смесь 4,2 *г* 2-хлорметилбензимидазола (**III**) (т. пл. 139—140°) и 6,0 *г* диэтаноламина (**IV**) нагревают (~100°, 4,5 часа) и растворяют в горячей воде (150 *мл*); к фильтрату прибавляют вычисленное кол-во 4%-ного водн. р-ра пикриновой к-ты (**V**) и через 2 часа выделяют пикрат 2-*бис*-(β-оксиэтил)-аминометилбензимидазола (**VI** — основание), выход 63,2%. Эту же соль получают нагреванием смеси 11 *г* **III**, 5,4 *г* безводн. CH_3COONa, 7,0 *г* **IV** в 130 *мл* ацетона (кипячение 4,5 часа), выход 65,3%, т. пл. 186° (из воды). К суспензии 35 *г* пикрата **VI** в 140 *мл* конц. HCl прибавляют 210 *мл* C_6H_6, водн. слой разбавляют равным объемом воды и после обработки углем упаривают досуха. Остаток трижды упаривают с 50 *мл* спирта,

обрабатывают смесью 25 *мл* абс. спирта и 25 *мл* безводн. ацетона и получают дихлоргидрат **VI**, выход 81,1%, т. пл. 184—186°. Суспензию 11 *г* дихлоргидрата **VI** в 110 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают р-ром 25 *мл* $SOCl_2$ в 25 *мл* $CHCl_3$ и после кипячения (3,5 часа) оставляют три дня при ~ 20°, отгоняют в вакууме (30—35°), остаток трижды упаривают в вакууме с 25 *мл* $CHCl_3$ и порциями растворяют в большом кол-ве кипящего ацетона, обесцвечивают углем, упаривают и выделяют хлоргидрат **I**, выход 91%, т. пл. 154—155°. Р-р 3,5 *г* N-(β-оксиэтил)-*о*-фенилендиамина и 3,3 *г* $ClCH_2COOH$ в 21 *мл* 15%-ной HCl кипятят 3 часа, через 12 час. нейтрализуют при охлаждении $NaHCO_3$; осадок растворяют в разб. HCl и осаждают $NaHCO_3$, выделяют 1-β-оксиэтил-2-хлорметилбензимидазол (**VII**), выход 78,1%, т. пл. 136—137°. Смесь 21,0 *г* **VII**, 8,2 CH_3COONa, 10,5 *г* **IV** и 200 *мл* ацетона кипятят 3,5 часа. Из фильтрата отгоняют ацетон, остаток растворяют в 100 *мл* воды, обрабатывают горячим р-ром 45,8 *г* **V** в 1700 *мл* воды и после кипячения и стояния р-ра выделяют пикрат 1-β-оксиэтил-2-*бис*-(β-оксиэтил)-аминометилбензимидазола (**VIII**), выход 53,5%, т. пл. 178—179°. Из 39,2 *г* пикрата **VIII** аналогично дихлоргидрату выделяют 16,3 *г* хлоргидрата **VIII** (порошок). 3,2 *г* полученного хлоргидрата осторожно обрабатывают при охлаждении 10,5 *мл* $SOCl_2$ (2 часа). Смесь охлаждают 2 часа, оставляют (~20°, 12 час.) и упаривают в вакууме. Остаток растворяют в $CHCl_3$, обесцвечивают углем и абс. эфиром выделяют хлоргидрат **II**, выход 86,6%, т. пл. 132—134°. В. Яшунский

4635. Имидазолидинтионы-4. Кристиан (4-Imidazolidinethiones. Christian John D.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 4, 396—399 (англ.)

Нагреванием R(R′)C(CN)OH (**I**), R(R′)CO (**II**) и $(NH_4)_2S$ (**III**) (метод А) или **I**, CS_2 (**IV**) и NH_4OH (**V**) (метод Б), или жидкой стабилизованной HCN (**VI**), **II** и **III** (метод В), или же KCN, NH_4Cl, **II** и **III** (метод Г) получают замещ. имидазолидинтионы-4 NHC(R)(R′)NHC(=S)C(R″)R‴ (**VII**). Из **II** (R и R′ ≠ H) они получаются с хорошими выходами, из **I** (R′ = H) и **II** (R и R′ ≠ H) — с низкими выходами и не образуются из **I** (R = R′ = H и R = CH_3, R′ = H) без **II**. Для получения **VII** в больших кол-вах автор рекомендует метод В (при доступности **VI**). Метод Г, сводящий до минимума побочные р-ции, связанные со щелочностью среды, позволяет получать **VII** из **II** в одну стадию с высокими выходами. Анализом литературного материала доказана идентичность ряда продуктов, полученных ранее другими авторами (Gatewood, Johnson, J. Amer. Chem. Soc., 1928, **50**, 1424; Abe, Science Repts. Tokyo Bunrika Daigaka, Sect. A, 1934, **2**, 1; Bucherer и др., J. prakt. Chem., 1934, **140**, 129; 1934, **141**, 5; Carrington, J. Chem. Soc., 1947, **681**, 684). Строение продукта р-ции из **I** (R = CH_3, R′ = H), **II** (R = R′ = CH_3) и **III** как **VII** (R = R′ = R″ = CH_3, R‴ = H), доказано переводом его в **VII** (R = R′ = R″ = H, R‴ = CH_3). Метод А: смесь 170 *г* **I** (R = R′ = CH_3) и 170 *г* **II** (R = R′ = CH_3) добавляют к смеси 602 *г* 22,6%-ного р-ра **III** и 1 *л* воды (2,25 часа, 25—47°, перемешивание) и нагревают при 45—55° (1 час). Получают **VII** (R = R′ = R″ = R‴ = CH_3), выход 89,5%, т. пл. 152—154° (испр.). Метод Б: смесь 19 *г* **IV** и 21,3 *г* **I** (R = R′ = CH_3) добавляют к 136 *мл* конц. **V** (1,5 часа, 24—35°) и получают **VII** (R = R′ = R″ = R‴ = CH_3), выход 7,2 *г*, ртутное производное (из эфирного р-ра **VII** и HgO), т. пл. 174—176°. Метод В: смесь 13,5 *г* **VI** (стабилизована H_3PO_4) и 89,1 *г* **II** [RR′ = $-(CH_2)_4-$] добавляют к смеси 225 *г* 22,6%-ного р-ра **III** и 250 *мл* спирта (1,5 часа), нагревают (1 час, 50—60°) и получают **VII** [RR′ = R″R‴ = $-(CH_2)_4-$], выход 73,5%, т. пл. 195—196° (из CH_3OH). Метод Г: 196 *г* **II** [RR′ = $-(CH_2)_5-$] добавляют (45 мин.) к смеси 65 *г* KCN, 450 *г* 22,6%-ного р-ра **III**, 54 *г* NH_4Cl и 250 *мл* CH_3OH, нагревают (60°, 1 час) и получают **VII** [RR′ = R″R‴ = $-(CH_2)_5-$] выход 94%, т. пл. 231—232°. Аналогично получают следующие **VII** (приведены RR′, R″R‴, метод, выход в %): $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_5-$, А, 90%; CH_3 CH_3, CH_3, H, А, 33 *г* (т. пл. 160—161° (из CH_3OH), из 78,1 *г* (R = CH_3, R′ = H), 58 *г* **II** (R = R′ = CH_3) и 300 *г* 22,5%-ного р-ра **III**, 50°, 2 часа); $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_5-$, В, 92%; CH_3, CH_3, CH_3, CH_3, В, 84%. 5 *г* **VII** (R = R′ = R″ = CH_3, R‴ = H) кипятят 4 часа с 20%-ной HCl (к-та), упаривают досуха, растворяют в 20 *мл* воды, добавляют 10 *г* KCNO, нагревают (~ 100°, 1,5 часа), доводят до pH 2, нагревают 10 мин., упаривают досуха и остаток экстрагируют CH_3OH. Получают 2,3 *г* **VII** (R = R′ = R″ = H, R‴ = CH_3), т. пл. 143,5—145,5°. Р. Окунев

4636. Синтезы производных 2-замещенных аценафтен-(4′, 5′-4,5)-имидазола. Сайкаи, Цугэ, Йосимура (2-置換ーアセナフテノ(4′,5′-4,5)イミダゾール誘導體の合成.西海枝東雄,柘植乙彥, 吉村和樹), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 8, 933—936 (японск.)

4-нитро-5-аминоаценафтен (**I**) восстанавливают в 4,5-диаминоаценафтен (**II**). Нагревают **II** с HCOOH или $(CH_3CO)_2O$, получают аценафтен-(4′,5′-4,5)-имидазол (**III**) и 1-N-ацетил-2-метилаценафтен-(4′,5′-4,5)-имидазол (**IV**). Последний получают также при восстановлении 5-ацетильного производного **I** (**V**) в $(CH_3CO)_2O$. Аналогично из 5-формильного производного **I** (**VI**) получают 1-N-карбокси-2-метилаценафтен-(4′,5′-4,5)-имидазол (**VII**). При омылении **IV** получают 2-метилаценафтен-(4′,5′-4,5)-имидазол (**VIII**). В результате р-ции **II** с мочевиной получают аценафтен-(4′,5′-4,5)-имидазолинон-2 (**IX**), а с тиомочевиной — аценафтен-(4′,5′-4,5)-тиоимидазолинон-2 (**X**). При нитровании N-5-аценафтилфталимида (т. пл. 230—231°) получают N-5 (или 4)-нитроаценафтилфталимид, выход 47%, т. пл. 251—252° (из сп.). Кипятят **V** или **VI** в спирте, подкисленном HCl, 20 час., получают **I**, выход 85%, т. пл. 212—213°; бензоильное производное, т. пл. 228—229°, в этих условиях не омыляется. Восстанавливают 10 *г* **I** в 120 *мл* насыщ. спирт. HCl посредством $SnCl_2$ 6 час. при 65—70°. После обработки 10%-ным NaOH получают **II**, выход 27%, т. пл. 137° (из лигр.); 4,7-дибензоильное производное, т. пл. 282—283°. 1 *г* **II** и 3 *мл* 80%-ной HCOOH нагревают 2 часа при 100° и кипятят 15 мин., получают **III**, выход 49%, т. пл. 221—222° (из сп.). Р-р 1 *г* **II** в 6 *мл* C_6H_6 кипятят 30 мин. с 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$, получают **IV**, выход 44,4%, т. пл. 263°. **IV** получают также при восстановлении 1 *г* **V** в 10 *г* $(CH_3CO)_2O$ 1,3 *г* Zn (кипячение 15 мин.), выход 31%. Аналогично получают **VII**, выход 33,3%, т. пл. 279° (из сп.). Р-р 0,3 *г* **IV** в 10 *мл* спирта кипятят с 5 каплями конц. HCl 10 час., получают **VIII**, выход 69%, т. пл. 235° (из сп.). 1 *г* хлоргидрата **II** нагревают 45 мин. при 150—155° с 0,3 *г* мочевины. После обработки NaOH получают **IX**, выход 63,1%, т. пл. > 340° (из сп.). Из 1 *г* хлоргидрата **II** и 0,4 *г* тиомочевины после 45 мин. нагревания при 230° получают **X**, выход 40%, т. пл. >340° (из NC_5H_5). Н. Швецов

4637. Некоторые четвертичные соли пиридазина. Блуд, Нолле (Some quaternary salts of pyridazine. Blood A. E., Noller C. R.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 7, 844—845 (англ.)

Показано, что взаимодействие пиридазина (**I**) с CH_3J, C_2H_5Br, а также с *цис*- (**II**) и *транс*-1,4-дибромбутенами-2 в CH_3OH, CCl_4 и ацетоне при различных кол-вах и конц-иях **I** приводит только к бромистому *транс*-1,4-дипиридазиний-2-бутену (**III**). К р-ру 25,6 *г* **II** в 35 *мл* CCl_4 при охлаждении прибавляют по каплям р-р 5,5 *г* **I** в 20 *мл* CCl_4, смесь выдерживают при ~ 0° 4 часа,

получают III; выход 71%, т. пл. 179—180° (разл., из C_3H_7OH). Смесь 5,5 г I и 34 г CH_3J нагревают (100°, 12 час.) в запаянной трубке, охлаждают во льду, выливают в 40 мл ацетона, получают йодистый N-метилпиридазиний (IV), выход 75%, т. пл. 95—96° (разл., из C_3H_7OH). Смесь 2,21 г I и 14,5 г C_2H_5Br нагревают (трубка, 110°, 20 час.), получают бромистый N-этилпиридазиний (V), т. пл. (в запаянном капилляре) 118—120° (разл., из C_3H_7OH). III—V гигроскопичны.

Р. Глушков

4638. **N-диалкиламиноалкилпиримидин. Сен, Прайс** (An N-dialkylaminoalkylpyrimidine. Sen Achintya K., Price Charles C.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 3, 348—349 (англ.)

Описан метод получения 6-амино-1-(3-диэтиламинопропил)-2-меркапто-(1H)-пиримидона-4 (I). К смеси 20 мл воды и 0,1 моля CS_2 прибавляют (0°, 45 мин.) 0,1 моля 3-диэтиламинопропиламина, размешивают 30 мин., добавляют (~20°, 1 час) 0,1 моля $ClCOOC_2H_5$, через 30 мин. подщелачивают конц. р-ром NaOH и эфиром выделяют 3-диэтиламинопропилизотиоцианат, выход 58%, т. кип. 95°/3,5 мм, $n^{25}D$ 1,4968. 10 г последнего и 10 мл конц. NH_4OH нагревают (~100°, 30 мин.), охлаждают, обрабатывают 10 мл ацетона и получают 3-диэтиламинопропилтиомочевину (II), выход 91%, т. пл. 98° (из ацетона). К охлажд. смеси 0,05 моля II и р-ра C_2H_5ONa (из 0,08 моля Na и 25 мл абс. спирта) прибавляют 0,053 моля $NCCH_2COOC_2H_5$, кипятят 2 часа, охлаждают, добавляют 30 мл воды, нейтрализуют эквивалентным кол-вом CH_3COOH и получают I, выход 74%, т. пл. 215—216° (из сп.).

Б. Дубинин

4639. **Синтез некоторых новых 3-замещенных производных 2,4(1H, 3H)-хиназолиндиона и 4 (3H)-хиназолина. Сандберг** (Synthesis of some new 3-substituted 2,4(1H, 3H)-quinazolinedione and 4(3H)-quinazolinone derivatives. Sundberg Finn), Svensk farmac. tidskr., 1957, 61, № 15, 417—425 (англ.)

Для изучения зависимости между хим. строением и фармакологич. действием синтезирован ряд 3-замещ. производных хиназолиндиона и хиназолинона. Полученный из антраниловой к-ты (I) и KCNO 2,4(1H, 3H)-хиназолиндион (II) переводят действием N_2H_4 в 3-амино-II (III). При действии на III хлорацетилхлорида (IV) и β-хлорпропионилхлорида (V) получены соответственно 3-(хлорацетиламино)-II (VI) и 3-(β-хлорпропиониламино)-II (VII). VI с соответствующими аминами дает замещ. 3-аминоацетиламино-II CO(C_6H_4-o)NHCONNHCOCH$_2$NRR' [VIIIа R = R' = C_2H_5; б R = H, R' = CH$(CH_3)_2$; в R = R' = CH_3; г R = H, R' = н-C_4H_9; д R = R' = $CH_2C_6H_5$; е RR' = N$(CH_2CH_2)_2$O, ж RR' = = NC_5H_5]. Аналогично из VII получены 3-(β-диэтиламинопропиониламино)-II (IXа) и 3-(β-диметиламинопропиониламино)-II (IXб); обработкой VIIIв CH_3J выделен йодистый 3-(триметиламмонийацетиламино)-II (X). 4(3H)-хиназолинон (XI), синтезированный из I и формамида, с N_2H_4 переведен в 3-амино-XI (XII); из XII и V получен 3-(β-хлорпропиониламино)-XI (XIII), который с соответствующими аминами дает замещ. 3-(β-аминопропиониламино)-XI CO(C_6H_4-o)N= =CHNNHCOCH$_2$CH$_2$NRR' [XIVа R = R' = C_2H_5; б R = = R' = CH_3; в R = H, R' = н-C_4H_9; г R = R' = $CH_2C_6H_5$, д RR' = NC_5H_5; е RR' = N$(CH_2CH_2)_2$O]. Приведены кривые УФ-спектров VIIIж и XIVе в нейтр. кислом (0,1 н. HCl) и щел. (0,1 н. NaOH) р-рах. Р-р 0,1 моля III и 0,13 моля IV в 1,7 л лед. CH_3COOH нагревают (~100°, 3—4 часа), отгонкой р-рителя в вакууме доводят до 1/5 объема и выделяют VI, т. пл. 220—223° (из воды). 0,1 моля VI и 0,5 моля $(C_2H_5)_2NH$ в 180 мл абс. C_6H_6 нагревают в запаянной трубке (90—95°, 7—8 час.), C_6H_6 удаляют, к остатку добавляют 25%-ный р-р K_2CO_3, извлекают $CHCl_3$ и экстракт испаряют досуха, остаток растворяют в абс. спирте и р-р полностью испаряют (повторяя это 4 раза), из р-ра остатка в абс. спирте сухим HCl выделяют хлоргидрат VIIIа, т. пл. 233—235° (из сп.-эф.); аналогично с $(CH_3)_2CHNH_2$ и н-$C_4H_9NH_2$ и н-$C_4H_5NH_2$ получают хлоргидраты VIIIб, т. пл. 229—230°, и VIIIг, т. пл. 220—225°. 0,1 моля VI и 0,25 моля морфолина в 90 мл абс. C_6H_6 нагревают в запаянной трубке (150°, 12 час.), остаток после удаления C_6H_6 растворяют в $CHCl_3$, отмывают водой от Cl^-, $CHCl_3$ удаляют, остаток, растворенный в спирте, переводят в хлоргидрат VIIIе, т. пл. 245—247° (из сп.-эф.). Из 0,1 моля VI с избытком пиридина (100°, 4 часа) выделяют VIIIж, т. пл. 266—268° (из сп.). Аналогично получению VIIIе из VI $(C_6H_5CH_2)_2NH$ синтезируют VIIIд (свободное основание), т. пл 143—145° (из сп.). VII получают из III с V, т. пл. 234—235° (из воды); из VII с $(C_2H_5)_2NH$ и $(CH_3)_2NH$ синтезируют хлоргидраты IXа, т. пл. 192—194°, и IXб, т. пл. 196—200°; р-р 0,1 моля VIIIв и 0,5 моля CH_3J в абс. спирте оставляют на ~ 12 час., т. пл. X 132—134° (из сп.). XI аминируют в водн. р-ре 100%-ным избытком N_2H_4 (100°, 15 час.), т. пл. XII 203—205° (из сп.). XIII получают аналогично VI, т. пл. 174—175°; аналогично VIIIа синтезируют хлоргидрат XIVа, т. пл. 172—175°, дихлоргидрат XIVб, т. пл. 209—211°; хлоргидрат XIVв, т. пл. 220—223°. 0,1 моля XIII и 0,19 моля $(C_6H_5CH_2)_2NH$ кипятят в толуоле 17 час., отмывают Cl^-, р-ритель удаляют, в спирт. р-р остатка пропускают сухой HCl и выделяют хлоргидрат XIVг, т. пл. 170—185°. Аналогично VIIIж из XIII с пиридином получают хлоргидрат XIVд, т. пл. 193—195, свободное основание XIVе (аналогично XIVг), т. пл. 189—192°.

С. Гурвич

4640. **Исследование в ряду пиримидина. Действие хлора на меркаптопиримидин. Синтез 4-метил-5-н-пропилцитозина. Цзи Юй-фын, Лин, Юй-чэн** (Pyrimidine research. The action of chlorine on mercaptopyrimidines; synthesis of 4-methyl-5-N-propylcytosine. Chi Yuoh-Fong, Ling Yuoh-Chern), 中國科學, Чжунго кэсюэ, Sci. sinica, 1956, 5, № 2, 205—217 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 4411.

4641. **Некоторые производные малонового альдегида. Улбрихт, Прайс** (Some derivatives of malondialdehyde. Ulbricht T. L. V., Price Charles C.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 3, 235—238 (англ.)

Натрийнитромалоновый альдегид (I), полученный из α, β-дибром-β-формилакриловой (II), α, β-дихлор-β-формилакриловой (III) или β-бром-α-хлор-β-формилакриловой (IV) к-т, при конденсации с n-аминобензойной к-той (V) образует n-(2-формил-2-нитроэтилиденамино)-бензойную к-ту (VI) с примесью n-(3-(n'-карбоксифенил)-имино-2 - нитропропилиденамино) - бензойной к-ты (VII); замена V ее метиловым эфиром (VIII) приводит к метиловому эфиру VI (IX). Na-соль 2-амино-6-окси-4-(2'-нитро-2'-формилэтилиденамино)-пиримидина (X), синтезированная конденсацией 2,4-диамино-6-оксипиримидина (XI) с I или с VI, не подвергается нитрозированию. Взаимодействием тетраметилацеталя малонового альдегида (XII) с V получена n-(2-формилэтилиденамино)-бензойная к-та (XIII). Приведены данные ИК-спектров VI, ее метилового эфира, X, XI и 4-амино-5-нитрозопиримидина. Кристаллизуя соответствующую α-фуранкарбоновую к-ту из CCl_4 и упаривая маточный р-р, получают II с выходом 72%, вместо 60 (Синтезы органич. препаратов, М., Изд-во Ин. лит., 1953, сб. 4, 157); I получают из II (там же, стр. 345), выход 35%. 42,4 г IV в 100 мл спирта и 52,2 г $NaNO_2$ в 100 мл воды перемешивают 30 мин. при 58—60°, 1 час без нагревания, затем смесь нагревают до 60°, помещают при ~ 0° на 12 час. и кристаллизуют I из

75%-ного спирта, выход 26% (если нагревать 1,5 часа, выход 18%). Аналогично предыдущему 33,8 *г* **III** вводят в р-цию (25 мин.), не допуская подъема т-ры > 60°, перемешивают 35 мин., оставляют на 12 час., из осадка 70 *мл* 75%-ного спирта извлекают **I**, выход 13%. К 6,3 *г* **I** в 45 *мл* воды добавляют (75 мин.) р-р 6 *г* **V** и 1,9 *г* NaOH в 60 *мл* воды, через 5 час. подкисляют HCl и выделяют **VI**, выход 82%, т. пл. 265° (разл.; из лед. CH_3COOH); одновременно выделяют хуже растворимую в горячей лед. CH_3COOH **VII**, выход ~ 0,3 *г*, т. пл. 329° (разл.; быстрое нагревание после внесения при 315°); **VII** получают также из **VI** и **V** в CH_3OH или водн. щелочи. К 4,7 *г* **I** в 75 *мл* 60%-ного CH_3OH добавляют (1,5 часа) 5,1 *г* **VIII** в 50 *мл* 80%-ного CH_3OH, содержащего 4 капли пиперидина, через 4 часа упаривают в вакууме, остаток подкисляют 20 *мл* 2 н. HCl, выход **IX** 74%, т. пл. 186—188° (из CH_3OH). **I** и **XI** по 1 *г* в 10 *мл* воды нагревают (120°, 1 час) и из водн. NaOH кристаллизуют 1,4 *г* **X**; 1 *г* **VI**, 0,58 *г* **XI** и 0,39 *г* NaOH в 25 *мл* воды кипятят 15 мин. и выделяют 1 *г* неочищ. **X**. Р-р 6,3 *г* **XII** и 10 *г* NH_4Cl в 50 *мл* воды нагревают (60°, 15 мин.) и добавляют (5 мин.) 5 *г* **V** в 100 *мл* 50%-ного CH_3OH, нагревают (60°, 25 мин.) и выдерживают 5 час. при ~ 20°, выход **XIII** 6,2 *г*, т. пл. 247—248° (разл.).

С. Гурвич

4642. **Восстановление 6-ароиламинопуринов алюмогидридом лития.** Булэк, Хэнд, Стокстед (Reduction of 6-aroylaminopurines with lithium aluminum hydride. Bullock Milon W., Hand John J., Stokstad E. L. R.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 5, 568—569 (англ.)

Аденин (**I**) с C_6H_5COCl (**II**) и фуроилхлоридом (**III**) дает 6-бензоил- (**IV**) и 6-фуроиламинопурины (**V**) соответственно. Восстановление **IV** и **V** $LiAlH_4$ (**VI**) приводит к 6-бензил- (**VII**) и 6-фурфуриламинопуринам (**VIII**). 0,074 моля **I** и 0,222 моля **II** кипятят 2 часа в 50 *мл* пиридина (**IX**), избыток р-рителя удаляют, кашицу растирают с теплым р-ром $NaHCO_3$, обрабатывают $CHCl_3$, из последнего выделяют неочищ. **IV**, кристаллизуют из спирта и обрабатывают лигроином в аппарате Сокслета, выход **IV** (в гильзе) 72,5%, т. пл. 240—240,5° [из $CH_3OCH_2CH_2OH$ (**X**)]. К теплому р-ру 0,01 моля **IV** в 25 *мл* **IX** добавляют 0,5 *г* **VI** в 10 *мл* N-метилморфолина, смесь перемешивают (20°, 1 час + + 100°, 1 час), р-рители удаляют в вакууме, остаток обрабатывают 50 *мл* 1 н. NaOH, фильтрат нейтрализуют, осадок встряхивают с 20 *мл* 0,1 н. HCl, и отделяют **IV**, выход 26,3%, из кислого фильтрата р-ром NaOH выделяют **VII**, выход 13%, т. пл. 230—231° (из **X**). 0,074 моля **I** и 0,148 моля **III** нагревают (100—110°, 1 час) в 50 *мл* **IX**, последний удаляют в вакууме, остаток кристаллизуют последовательно из ацетонитрила (**XI**), воды, водн. **XI** и CH_3COOH, выход **V** 24%, т. пл. 209—210°. К 0,01 моля **V** в 25 *мл* **IX** приливают 0,025 моля **VI** в 10 *мл* эфира, смесь выдерживают 1 час при 70°, переносят в небольшое кол-во CH_3OH, р-рители удаляют в вакууме, остаток извлекают 0.1 н. NaOH и, нейтрализуя щел. вытяжку, выделяют **VIII**, выход 21,8%. С. Г.

4643. **Азотсодержащие соединения с сопряженными связями — производные пиразина, хиноксалина и феназина в реакции Дильса — Альдера.** Санс-Бурата (Pirazinas, quinoxalinas y fenacinas como tipos de conjugaciones con N en la reacción Diels — Alder. Sanz Burata Manuel S. I.), Rev. Real acad. cienc. exáct., fís y natur. Madrid, 1955, **49**, № 1, 23—101 (исп.)

Исследовано взаимодействие производных пиразина, хиноксалина и феназина (**I**) с анетолом (**II**), стильбеном (**III**), толаном (**IV**), толухиноном (**V**), $CH_3OOCC{\equiv}CCOOCH_3$ (**VI**) и малеиновым ангидридом (**VII**) в условиях р-ции Дильса — Альдера. Диметиловый эфир пиразиндикарбоновой-2,3 к-ты не образует аддуктов с **II** и **IV**; 2,3-дифенил-5,6-дигидропиразин также не образует аддуктов с **II**, **V** и **VI**; с **III** и **VII** получается в-во, т. пл. 284° (из эф.-хлф.), которому на основании данных УФ-спектра приписывается строение 4,5,10,11-тетрафенил-3,6,9,12-тетраазатрицикло - [6,4,0,0,2, 7]-додекатетраена-3,5,9,11 (**VIII**). **VIII** идентичен в-ву, полученному ранее (Mason, Dryfoos, J. Chem. Soc., 1893, **63**, 1299), которое было принято ими за 1,8,2,7-дегидропроизводное **VIII**. Хиноксалиндикарбоновая-2,3 к-та (**IX**) (фенилгидразид, т. пл. 162,5° (из сп.); ангидрид, т. пл. 255° (из $(CH_3CO)_2O$) не образует аддуктов с **II** и **VII**; диметиловый эфир **IX** (т. пл. 131,5—133°) также не образует аддуктов с **II**, **IV**, **VII**. **I** не дает аддукта с **II** и **VII**, а 1,2,3,4-тетрахлорпроизводное **I** (**X**) не дает аддуктов с **II**—**IV** и **VII**. **I** с **VI** образует в CH_3OH (45°, 48 час.) в-во с т. пл. 233,5° (**XIа**), а в спирте при кипячении 45 мин. в-во с т. пл. 107—108° (**XIб**). На основании данных УФ-спектров авторы считают, что **XI** имеют, вероятно, строение (**XII**) или, возможно (**XIII**) (где $R = COOCH_3$ или $COOC_2H_5$) или же являются тетраметиловым (этиловым) эфиром бенз-[c]-феназинтетракарбоновой-1,2,3,4 к-ты. С целью синтеза феназинхинона и введения его в р-цию Дильса — Альдера конденсацией *о*-нитроанилина (**XIV**) с *n*-хиноном получен 2-(N-*о*-нитроанилино)-*n*-хинон (с примесью 2,5-ди-(N-*о*-нитроанилино)-*n*-хинона), очистить который, однако, оказалось нельзя. Аналогично кипячением смеси **XIV** и **V** в лед. CH_3COOH получен 6-(N-*о*-нитроанилино)-2 (или 3)-метил-*n*-хинон (**XV**) (выход 61%, т. пл. 163—164°), который при восстановлении с помощью $(NH_4)_2S$ в спирте при 100—115° (15—100 час.) превращается, вопреки литературным данным (Leicester, Ber., 1890, **23**, 2793), не в ожидаемый хинон, а в 1-амино-2 (или 3)-метил-4-окси-9,10-дигидрофеназин (**XVI**), т. пл. 230—250°. Последний при действии C_6H_5COCl дает 1-амино-2 (или 3)-метил-4-бензокси-9,10-дигидрофеназин, т. пл. 139—143° (из сп.). Высказано предположение, что восстановление **XV** в **XVI** протекает следующим путем: **XV** восстанавливается в 6-(N-2-аминоанилино)-2 (или 3)-метил-*n*-хинон, который затем циклизуется в 2-(или 3)-метил-1-окси-4-кето-9,10-дигидрофеназин, превращающийся в 2-метил-1,4-диокси-9,10-дигидрофеназин или 2-(или 3)-метил-1-окси-4-имино-9,10-дигидрофеназин. Последние два в-ва переходят в 2-(или 3)-метил-1-окси-4-амино-9,10-дигидрофеназин, который превращается в **XVI**. **I** получен из **XIV** превращением его в *о*-хлорнитробензол и восстановлением его сначала в *о*-нитродифениламин, затем в *о*-аминодифениламин, который в присутствии PbO циклизуется в **I**. **X** получен конденсацией 2,2,3,4,5,5-гексахлорциклогексен-3-диона-1,6 с *о*-фенилендиамином. Приведены кривые УФ-спектров **VIII**, **XIа** и **XIб**. В. Дашунин

4644. **Конденсация *о*-фенилендиамина с 2-ацетил-*n*-бензохиноном.** Амонкар, Джоши, Кулкарни (Condensation of *o*-phenylene diamine with 2-acetyl-*p*-benzoquinone. Amonkar N. S., Joshi D. V., Kulkarni A. B.), Current Sci., 1957, **26**, № 2, 48—49 (англ.)

Изучалась конденсация *о*-фенилендиамина (**I**) с 2-ацетил-*n*-бензохиноном (**II**). К р-ру 1,5 *г* **II** в 40 *мл* диоксана прибавляют р-р 0,54 *г* **I** в 15 *мл* диоксана (30°, 15—20 мин.), а через 2 часа — воду, выделяют в-во А, т. пл. 157° (из сп.); моноацетат, т. пл. 142° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 270° (из CH_3COOH); хлоргидрат, т. пл. 162° (разл.). Экспериментально определено, что в-во А имеет строение 1-ацетил-2-оксифена-

зина или 2-ацетил-3-оксифеназина или же их хиноидных аналогов. 1 моль **II** и 3 моля **I** образуют в-во $C_{20}H_{18}N_4O$ (т. пл. 208°), строение которого еще не установлено.
Ю. Розанова

4645. Восстановление 2-ацилхиноксалинов. Новый вид расширения кольца. Барлтроп, Ричардс (The reduction of 2-acylquinoxalines: a novel ring-expansion. Barltrop J. A., Richards C. G.), Chemistry and Industry, 1957, № 29, 1011—1012 (англ.)

В отличие от ранее сделанных выводов (РЖХим, 1957, 44424) доказывается, что каталитич. восстановление (Pd/C или скелетный Ni) 3-метил-(**Iа**) и 3-фенил-2-ацетилхиноксалинов (**Iб**) приводит к образованию красного цвета бетаинов (**IIа** R = CH_3, **б** R = C_6H_5), **т. пл. 164—165° и 184—185°** (в вакууме) соответственно. Строение **II** подтверждается диамагнитностью их р-ров (отсутствие радикалов), ИК-спектром (OH или NH-связь, отсутствие CO-группы), способностью быстро в р-ре переходить при окислении воздухом обратно в **Iа, б,** неидентичностью **IIа** с бесцветным 3-метил-2-(1-оксиэтил)-хиноксалином и сходством УФ-спектров **IIа** и 2,4-диметил-1,5-бензодиазепиновой соли. Приведен возможный механизм р-ции образования **II.**
Б. Дубинин

4646. Синтез 4,5,9,10-тетраазапирена. Штеттер, Шварц (Synthese des 4,5,9,10-Tetraazapyrens. Stetter Hermann, Schwarz Maximilian), Chem. Ber., 1957, 90, № 7, 1349—1351 (нем.)

При каталитич. гидрировании 2,6,2′,6′-тетранитродифенила (**I**) в щел. среде получается 4,5,9,10-тетраазапирен (**II**), а при гидрировании в нейтр. среде **I**, а также **II** образуется 2,6,2′,6′-тетрааминодифенил (**III**). К 40 *г* 2,6-динитрохлорбензола в 60 *мл* безводн. диметилформамида (**IV**) прибавляют 20 *г* Cu, нагревают (145°, 4 часа), через 1 час прибавляют 20 *г* Cu, выливают в 500 *мл* воды, выделяют **I**, выход 51%, т. пл. 217—218°, и побочные продукты — *м*-динитробензол и 2,6-динитрофенол. 3 *г* **I** в 300 *мл* спирта гидрируют 2,2 *л* H_2 над скелетным Ni, выделяют **III**, выход 68%, т. пл. 204° (из сп.). 6 *г* **I** в смеси 600 *мл* спирта и 1,4 *мл* 1 н. NaOH при аналогичном гидрировании (3,2 *л* H_2) дают **II**, выход 45%, т. разл. 360° (из **IV** и $C_6H_5NO_2$; при 310° темнеет). Вместо скелетного Ni можно применять 10%-ный Pd/C. 1 *г* **II** в 100 *мл* спирта гидрируют над скелетным Ni, получают **III**, выход 50%. Аналогично из 3 *г* 2,2′-динитродифенила, 15 *мл* 4%-ного р-ра NaOH и 200 *мл* спирта (1,1 *л* H_2) получают феназон, выход 50%, т. пл. 156°. При применении 10%-ного Pd/C выход 90%.
Ю. Розанова

4647. Некоторые производные 2-фенил-4-формилтриазола-1,2,3. Карабинос (Some derivatives of 2-phenyl-4-formyl-osotriazole. Karabinos J. V.), Euclides, 1956, 16, № 189-190, 279 (англ.; рез. исп.)

В качестве возможных антитуберкулезных препаратов из 2-фенил-4-формилтриазола-1,2,3 (**I**) получены его семикарбазон (**II**), тиосемикарбазон (**III**) и альдазин (**IV**). 1,73 *г* **I**, 10 *мл* спирта, 1,2 *г* $H_2NCONHNH_2 \cdot HCl$ и 1,5 *г* CH_3COONa (нагревание 5 мин.) дают 1,5 *г* **II**, т. пл. 219—222° (из сп.). Аналогично из 1,73 *г* **I** и 0,9 *г* тиосемикарбазида в 40 *мл* спирта получают 1,7 *г* **III**, т. пл. 210—212° (из сп.) и из 1,73 *г* **I**, 20 *мл* спирта, 1,5 *г* гидразинсульфата и 3,3 *г* CH_3COONa 0,7 *г* **IV**, т. пл. 236—237° (из сп.).
Б. Дубинин

4648. О слабой ароматичности 1,3,5-триазина и реакциях превращения различных производных. Руске (Über die wenig aromatische Natur des 1,3,5-Triazins und Umlagerungsreaktion verschiedener Derivate. Ruske W.), Chem. Technik, 1954, 6, № 12, 644—647 (нем.)

На основании рассмотрения данных о строении и свойствах 1,3,5-триазина (**I**) сделан вывод, что **I** по сравнению с NC_5H_5 и пиримидином сильнее поляризован. Альтернирующей поляризацией молекулы объяснены различные р-ции и превращения производных **I.**
А. Гуревич

4649. Исследования в ряду триазина, включающие новый синтез триазинов-1,2,4. Лаксо, Робинсон, Вандревала (Studies in the triazine series including a new synthesis of 1:2:4-triazines. Laakso P. V., Robinson R., Vandrewala H. P.), Tetrahedron, 1957, 1, № 1/2, 103—118 (англ.)

Найдено, что 6-хлор-2,4-дифенил-*симм*-триазин (**I**) при р-ции с C_6H_5MgBr с хорошим выходом превращается в киафенин (2,4,6-трифенил-*симм*-триазин) (**II**). Аналогично из **I** и *n*-$CH_3C_6H_4MgBr$ синтезирован 2,4-дифенил-6-*n*-толил-*симм*-триазин (**III**). Предполагается, что процесс восстановления **II** в лофин (2,4,5-трифенилимидазол) (**IV**) подобен образованию пинакола из кетона. Разработан новый метод синтеза 3-арил-5,6-дифенил-триазинов-1,2,4 RC=NC(C_6H_5)=C(C_6H_5)N=N (**V**, где R **а** фенил, **б** *n*-толил, **в** *м*-нитрофенил, **г** *n*-нитрофенил, **д** *n*-хлорфенил, **е** *n*-оксифенил, **ж** *n*-аминофенил, **з** *м*-метоксифенил, **и** 2,4-диметоксифенил, **к** 3,4-диметоксифенил, **л** 3,4-метилендиоксифенил, **м** 3,4,5-триметоксифенил, **н** α-фурил, **о** 1-аминоантрахинонил-2, **п** 1,4-диаминоантрахинонил-2) нагреванием соответствующих ароилгидразонов бензила RCONHN=C(C_6H_5)-COC_6H_5 (**VI**) с CH_3COONH_4 в CH_3COOH; при этом лучше брать смесь бензила (**VII**) и $RCONHNH_2$ и не выделять промежуточный **VI.** В случае бензоилгидразона фенантрахинона (**VIII**) р-ция является более сложной; в ней видимо участвуют 2 молекулы дикетона. Изомер **II—Vа** восстановлен **IV** действием Zn + CH_3COOH. Описанный ранее **V** (R = OH) превращен в **V** (R = Cl) (**Vр**), реакционноспособный Cl которого замещался на различные аминогруппы. Моносемикарбазон фенантрахинона (**IX**) с водн. р-ром KOH дает 3-окси-5,6-фенантратриазин (**X**). Этиловый эфир 1-нитроантрахинонкарбоновой-2 к-ты (**XI** к-та) с гидразином вместо ожидаемого гидразида образует 3-окси-6,11-дикето-6,11-дигидро-1-антра-(1,2-d)-пиразол (**XII**), енольная форма **XII** указана на основании легкой растворимости в-ва в разб. NaOH. Вторым продуктом р-ции является этиловый эфир пиразолантронкарбоновой-2 к-ты (**XIII**), идентифицированный превращением при гидролизе в описанную ранее (герм. пат. 575680) к-ту. **XII** и **XIII** получены также действием гидразина на хлорангидрид **XI.** Р-р C_6H_5MgBr (из 1,1 *мл* C_6H_5Br и 0,25 *г* Mg) в 10 *мл* эфира прибавляют в р-р 1 *г* **I** в 10 *мл* C_6H_6, кипятят 12 час. и отфильтровывают 0,7 *г* **II**, т. пл. 232—233°. Аналогично получен **III**, т. пл. 199—200° (из толуола). 140 *г* **V** (R = OH) и 280 *мл* $POCl_3$ нагревают (150°, 50 мин.) и выделяют 148 *г* **Vр**, т. пл. 156—157° (из бзл.). 0,5 *г* **Vр** в 100 *мл* CH_3OH кипятят 4,5 часа и при упаривании получают гидрат **V** (R = OCH_3), т. пл. 221—222°. Аналогично в C_2H_5OH получают этоксипроизводное, которое, вероятно, имеет строение $C_2H_5OC(OH)NHC$(C_6H_5)C(C_6H_5)N=N, так как оно плавится (220—221°) с разложением на **V** (R=OH) и спирт. 5,4 *г* **Vр** и 3 *мл* 90%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 10 *мл* пиридина (кипячение 1 час и добавление воды) дают **V** (R = $NHNH_2$), т. пл. 171—173° (из сп.). К 0,5 *г* последнего в 20 *мл* 10%-ного CH_3COOH прибавляют 1 *г* $CuSO_4$ и 1 *г* CH_3COONa в 10 *мл* воды и через 12 час. эфиром выделяют 0,5 *г* **V** (R = H), т. пл. 112—115° (из водн. сп.). 20 *г* **Vр**, 20 *г* фенилгидразина и 55 *мл* пиридина (кипячение 1 час) дают **V** (R = $NHNHC_6H_5$), т. пл. 197—198° (из толуола).

2 *г* последнего в 10 *мл* CH_3COOH окисляют 2 *г* $FeCl_3$ в 10 *мл* CH_3COOH, черный осадок [вероятно **V**, R = N= =NC_6H_5, т. пл. >280° (разл.)] смешивают с равным кол-вом порошка Cu и сильно нагревают в хорошем вакууме, получают 5,6,5′,6′-тетрафенил-3,3′-ди-1,2,4-триазинил, выход 0,8 *г*, т. пл. 219—222° (из 85%-ной CH_3COOH). **Vр** с 10%-ным NH_4OH (трубка, 140°, 6 час.) дают **V** (R = NH_2), т. пл. 175° (из разб. HCl осаждают NH_3). Из C_6H_5MgBr и **Vр** получено немного **II** (!), дифенила и **VII**, а при р-ции $CH_3C_6H_4MgBr$ и **Vр** выделен **Vб** и дитолил. 21 *г* **VII** и 18 *г* *м*-$O_2NC_6H_4CONHNH_2$ в 100 *мл* CH_3COOH нагревают, сразу охлаждают и получают **VI** (R = $C_6H_4NO_2$-*м*), т. пл. 145—146°, и почти нерастворимое в ксилоле в-во $C_{21}H_{18}O_6N_4$, т. пл. 231—233° (из CH_3COOH). Смесь 14,6 *г* **VIв**, 20 *г* CH_3COONH_4 и 50 *мл* CH_3COOH кипятят 10 мин., добавляют немного воды и получают 12 *г* **Vв**, т. пл. 197° (из CH_3COOH-CH_3OH). Смесь **VII**, гидразида CH_3COONH_4 и CH_3COOH кипятят и при охлаждении (иногда с добавлением воды) получают **V** (перечисляются кол-ва в *г* **VII**, $RCONHNH_2$ (R тот же, что и в полученном **V**), CH_3COONH_4, CH_3COOH (в *мл*), время кипения в часах, выход **V**, т. пл. в °С): 0,5, 0,8, 3,5 (+0,5 *мл* воды), 6, 1,1 *г* **Vб**, 136—137° (из 90%-ной CH_3COOH); 0,5, 0,8, 3,5 (+0,5 *мл* воды), 6, **Va**, 145—146 (из бзл.-петр. эф.); 0,6, 0,5, 5, 10, 0,5, **Vд**, 134—135 (растирают с петр. эф.; из сп.); 4,3, 40, 50, 0,5, 4,5 *г* **Ve**, 254—255,5 (из этилацетата); ацетильное производное, т. пл. 175—176° (из CH_3COOH); 2, 1,44, 20, 20, 0,25, 2 *г* **Vж**, 218—219 (из CH_3COOH-сп.); ацетильное производное, т. пл. 264—265° (из CH_3COOH); 0,5, 0,43, 5, 10, 0,3, 0,6 *г* **Vг**, 200—201 (из CH_3COOH); 0,5, 0,4, 5, 10, 0,3 (добавление воды), 0,5 *г* **Vз**, 129—130 (из сп.-петр. эф.); 0,5, 0,47, 5, 10, 0,25, 0,66 *г* **Vк**, 177—178 (из CH_3COOH-сп.); 0,5; 0,47, 5,15, 0,25, 0,65 *г* **Vи**, 167—168 (из CH_3COOH); 0,5, 0,55, 5, 10, 0,25, 0,6 *г* **Vм**, 158—159 (из CH_3COOH-сп.); 1, 0,9, 10, 20, 0,3, 1,3 *г* **Vл**, 159—160 (из CH_3COOH-сп.); 0,5, 0,3, 5, 15, 0,3, 0,4 *г* **Vн**, 181—183 (из CH_3COOH-сп.); 9,9 (получен из 4 *г* метилового эфира 1-аминоантрахинонкарбоновой-2 к-ты, 16 *мл* 90%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 30 *мл* пиридина при нагревании (120—130°, 3 часа), выход 2,4 *г*, т. пл. 230° (разл.; из пиридина)); 18, 225, 2, 9 *г* **Vo**, 236—237,5 (из пиридина); бензоильное производное, т. пл. 275—277° (из CH_3COOH); 4,8, 6, 60, 420, 1 (добавлено 200 *мл* воды), 3 *г* **Vп**, 244—246 (из CH_3COOH); 4′-бензоильное производное (1 *г* в-ва, 0,33 *мл* C_6H_5COCl, 8,5 *мл* пиридина, 120—130°, 2 часа), т. пл. 240—242° (из CH_3COOH); 1′,4′-дибензоильное производное (1 *мл* C_6H_5COCl, 3 часа), т. пл. 270° (разл.; из CH_3COOH). Из 0,5 *г* **Ve**, 2 *г* Zn-пыли и 10 *мл* CH_3COOH (постепенное прибавление и нагревание при ~100° 1 час) получают 2-*п*-оксифенил-4,5-дифенилимидазол, т. пл. 252—253° (из водн. сп.). К 1 *г* **Vo** в 10 *мл* пиридина осторожно прибавляют 1 *мл* Br_2, нагревают (~100°, 1 час) и получают 0,8 *г* 4′-бром-**Vo**, фиолетовые иглы с т. разл. 250° (из пиридина). Бромирование в CH_3COOH приводит к в-ву с т. разл. > 340°. В суспензию 5 *г* 1-амино-4-нитроантрахинонкарбоновой-2 к-ты в 225 *мл* воды и 120 *мл* NH_4OH (0,88) пропускают 40 мин. слабую струю H_2S и выделяют через некоторое время 4 *г* 1,4-диаминоантрахинонкарбоновую-2 к-ту (**XIV**), т. пл. 340° (из нитробензола), которую превращают (спирт, H_2SO_4, 100°, 8—10 час.) в этиловый эфир **XIV**, выход 2 *г* из 4 *г* к-ты, т. пл. 210° (из CH_3COOH-сп.). 3,5 *г* последнего, 2,5 *мл* 90%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 35 *мл* пиридина (~100°, 4 часа) дают 2,5 *г* гидразида **XIV**, т. пл. 275° (из нитробензола), из которого и получают (см. выше) **Vп**. Конденсацией эквимолекулярных кол-в фенантрахинона (**XV**) и $C_6H_5CONHNH_2$ в горячей CH_3COOH получают **VIII**, т. пл. 189—190° (из CH_3COOH). 0,5 *г* **VIII** и 10 *г* CH_3COONH_4 в 20 *мл* CH_3COOH кипятят 3 часа и после охлаждения отделяют в-во (не плавится при 360°), не содержащее кислород. *п*-Аминобензоилгидразон **XV** (коричневые иглы), полученный в горячей CH_3COOH, при кипячении в CH_3COOH с CH_3COONH_4 дает *п*-N-ацетильное производное, т. пл. 257—259°, которое более удобно получать с помощью $(CH_3CO)_2O$. 1 *г* **VIII** и 250 *мл* 5%-ного KOH кипятят 5 час., фильтрат подкисляют после охлаждения и получают 0,5 *г* 9-фенантрола, т. пл. 152—153° (из бзл.-петр. эф.). 2 *г* **IX** в 100 *мл* 5%-ного KOH кипятят 1,5 часа, фильтрат подкисляют разб. HCl и отделяют 1,5 *г* **X**, т. пл. 288° (разл.; из пиридина). 2 *г* **X** и 4 *мл* $POCl_3$ (140—150°, 1 час.) дают 1,5 *г* 3-хлор-5,6-фенантратриазина, т. пл. 238—240° (промывают 2%-ным р-ром KOH при 50°; из диоксана). При конденсации последнего с 1-аминоантрахиноном в феноле (100—110°, CH_3COONa или $CuCl_2$) получают, вероятно, 3-феноксифенантратриазин, т. пл. 165—167° (из сп.). Этиловый эфир *п*-ацетамидобензойной к-ты, полученный ранее описанными методами (герм. пат. 151795; Covello M., Chem. Zbl., 1939, II, 76), имеет т. пл. 101° (указано 110 и 181° соответственно). При нагревании (~100°, 2 часа) 2 *г* этилового эфира **XI** в 60 *мл* пиридина с 2 *мл* 90%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ получают в осадке 0,6 *г* **XII**, т. разл. > 300° (из нитробензола); 3-ацетильное производное, т. пл. 230—232° (разл.; из CH_3COOH-сп.). Маточный р-р после отделения **XII** разбавляют водой и отделяют 0,6 *г* **XIII**, т. пл. 221—222° (из CH_3COOH-сп.). Аналогично **XIV** из 10 *г* **XI** получают 8 *г* 1-аминоантрахинонкарбоновой-2 к-ты (**XVI**), т. пл. 288—290° (неочищ. к-ту растворяют в конц. H_2SO_4 и фильтрат разбавляют водой; из нитробензола). К 3 *г* **XVI** в 20 *мл* $C_6H_5NO_2$ прибавляют 1,1 *мл* $SOCl_2$, нагревают (85—90°, 2 часа) и при охлаждении получают ангидрид **XVI**, не плавится при 360° (из $C_6H_5NO_2$), который с $N_2H_4 \cdot H_2O$ в нитробензоле (130—140°, 6 час.) дает коричневые кристаллы в-ва, т. пл. > 360°.

Б. Дубинин

4650. Меркаптотриазолопиримидины. Банер, Биланчо, Сентер, Хамфрис, Нейшне, Порч, Вильсон (Mercaptotriazolopyrimidines. Bahner Carl Tabb, Bilancio Dorothy Ellis, Senter Emma Brown, Humphries Sara, Nations Ronald, Porch William, Wilson Joan), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 5, 558—559 (англ.)

Описанный ранее (Bahner и др. J. Techn. Acad. Sci., 1952, **27**, 179) дихлоргидрат 5-меркапто-7-амино-1-*виц*-триазоло-[d]-пиримидина (*виц* — вицинальный) (**I**), судя по УФ-спектру, в действительности является монохлоргидратом дигидрата 5-меркапто-7-окси-1-*виц*-триазоло-[d]-пиримидина (**II**) (ошибка произошла из-за одинакового эквивалента при определении по Фольгардту). **I** превращается в **II** при кипячении с разб. HCl. При синтезе 5,7-димеркапто-1-*виц*-триазоло-[d]-пиримидина (**III**) выделен 5-окси-7-меркапто-1-*виц*-триазоло-[d]-пиримидин (**IV**); диазотированием 2-меркапто-4,5-диаминопиримидина (**V**) получен 5-меркапто-1-*виц*-триазоло-[d]-пиримидин (**VI**). Синтезированные в-ва испытаны для задержки роста некоторых опухолей. К 10 *г* бисульфата 4,5,6-триамино-2-меркаптопиримидина в 3,5 *л* воды добавляют р-р 3,5 *г* KNO_2 в 110 *мл* воды и через 20 мин. выделяют **I**. Р-р 1 *г* **I** в 75 *мл* 6н. HCl кипятят 35 мин. и выделяют 0,85 *г* **II**, т. разл. 265°. Из маточного р-ра после отделения **III** (см. РЖХим, 1955, 9526) при стоянии выделяют 2,2 *г* продукта окисления **IV**, последний восстанавливают растворением в водн. р-ре NaHS с последующим осаждением CH_3COOH, т. пл. **IV** 300° (из CH_3OH). К 5,4 *г* **V** в 200 *мл* 1 н. H_2SO_4 добавляют при 60° 2,6 *г* $NaNO_2$ в 30 *мл* воды, перемешивают (60°, 20 мин.) и выделяют 3,8 *г* **VI**, т. разл. 249° (темнеет при 233°, из воды).

С. Гурвич

4651. Полиазотистые системы на основе гидразинкарбоновых кислот. Часть VIII. Синтез и определение некоторых нитрогуанилгидразонов. Часть IX. Синтез

и бромирование некоторых 5-тетразолил- и родственных ему гидразонов. Скотт, Морриш, Рейли (Polynitrogen systems from the hydrazinocarbonic acids. Part VIII. The synthesis and estimation of some nitroguanylhydrazones. Part IX. The synthesis and bromination of some 5-tetrazolyl- and related-hydrazones. Scott F. L., Morrish W. N., Reilly J.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 6, 690—692, 692—694 (англ.)

VIII. Описан метод аналитич. определения ряда карбонильных соединений (КС) в виде нитрогуанилгидразонов (НГ), основанный на кислотном гидролизе НГ с последующим титрованием йодатом освободившейся гидразогруппы. Заниженные результаты, получаемые в ряде случаев, объяснены протеканием р-ции внутреннего окисления — восстановления, затрагивающей определяемую гидразогруппу нитроаминогуанидина. Получены обычным методом следующие НГ (перечисляются исходные КС, выход, т. пл., р-ритель кристаллизации): акролеин, 77, 165, 50%-ный спирт; аллоксан, 90, 251, вода (для дигидрата: 90, 198, разл.); 4-аминоацетофенон, 90, 203, водн. CH_3COOH; бензилиденацетон, 91, 181, 75%-ный спирт; 2,4-динитробензальдегид, 97, 240, водн. CH_3COOH; метилбензилкетон, 92, 174 (разл.), абс. спирт.; метилнонилкетон, 80, 114 (размягчение при 110°); 3,4-диоксибензальдегид, 97, 232, вода и водн. CH_3COOH; пировиноградный альдегид (дигидразон), 92, 344 (разл.), абс. спирт.; 2-формилтиофен, 87, 199, 75%-ный спирт; терефталевый альдегид (дигидразон), 92, 254 (промыт кипящими водой и сп.). Приведены некоторые типовые детали аналитич. определения на примере НГ фурфурола, 2-оксибензальдегида и других КС.

IX. Показана целесообразность применения 5-тетразолилгидразонов RCX=NNHC=NN=NNH (I, где **а** R = C_6H_5, X = H; **б** R = C_6H_5, X = Br; **в** R = 4(?)-C_6H_4, X = Br; **г** R = 3-$NO_2C_6H_4$, X = H) для характеристики КС. Бромирование **Iа** протекает в зависимости от условий р-ции в ω-положение или одновременно и в цикл; ди-(2-нитробензилиден)-диаминогуанидин и трибензилидентриаминогуанидин пробромировать не удалось. **Iб** и **Iг** переведены в тетразины RC=NN(T)CR=NNT (**II**, где T — 5-тетразолил; **а** R = C_6H_5, **б** R = 3-$O_2NC_6H_4$). Из бензоилированного гуанилгидразона C_6H_5CX= =NN(COC_6H_5)C(=NH)NHCOC_6H_5 (**IIIа** X = H) через бромпроизводное (**IIIб** X = Br) получен гидразин (**IIIв** X = NH_2). К р-ру 5 *г* дихлоргидрата 5-гидразинотетразола (**IV**) и 8,5 *г* CH_3COONa. $3H_2O$ в 125 *мл* воды + + 10 *мл* спирта добавляют 2,9 *мл* коричного альдегида, кипятят 10 мин. и выделяют **I** (R = C_6H_5CH=CH, X = H), выход 82%, т. пл. 207° (из 70%-ного сп.). Аналогично получают другие **I** (перечисляются заместители в исходном бензальдегиде, выход в %, т. пл. в °C): 4-хлор, 98, 233; 3,4-диметокси-, 97, 217; 2,3-диметокси-, 98, 212; 4-изопропил-, 92, 227; 2-окси- (моногидрат), 98, 212; 2-нитро-, 96, 245 (разл.); 3-нитро-, 99, 250; 3-окси-4-метокси-, 100, 212. Бензоилированием бензилиденгуанилгидразона получают **IIIа**, выход 90%, т. пл. 164° (из водн. сп.); последний бромируют Br_2 в лед. CH_3COOH, выход неочищ. **IIIб** 83%, т. пл. 261—267°; при обработке **IIIб** избытком конц. NH_4OH выделяют **IIIв**, выход 73%, т. пл. 230° (из сп.). **Iа** бромируют (Br_2, лед. CH_3COOH), выход **Iб** 72%, т. пл. 176° (из хлф.), при кристаллизации из лед. CH_3COOH **Iб** превращают в **Iа**; в 50%-ном спирте **Iб** переводят в **IIа**, т. пл. 188° (разл.). Из **Iа** с Br_2 без р-рителя получают **Iв**, т. пл. 190° (размягчение при 187°, из лед. CH_3COOH). При бромировании **Iг** (Br_2, лед. CH_3COOH, ~ 20°, 3 дня) выделяют **IIб**, выход 20%, т. пл. 194°. Часть VII см. РЖХим, 1957, 41154.

С. Гурвич

4652. Синтез 1-фенил-5-аминотетразола из бензальдегида и азотистоводородной кислоты. Хауфф (Synthesis of 1-phenyl-5-aminotetrazole from benzaldehyde and hydrazoic acid. Houff Wm. H.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 3, 344—345 (англ.)

Бензальдегид (**I**) конденсируется с 3 молями HN_3 в присутствии H_2SO_4 с образованием 1-фенил-5-аминотетразола (**II**); с 1 молем HN_3 получается бензонитрил, который при р-ции с 2 молями HN_3 дает **II**. При применении других альдегидов (коричный, 1-нафтальдегид, *н*-масляный) образуются смолы. К р-ру 0,1 моля **I** в 110 *мл* 1 н. HN_3 в C_6H_6 медленно прибавляют (35—40°) 40 *г* H_2SO_4 и через 30 мин. выливают в 200 *мл* воды, выход C_6H_5CN 77%. Аналогично из 0,1 моля C_6H_5CN и 250 *мл* 1 н. HN_3 в C_6H_6 через 3 часа выделяют льдом и щелочью **II**, выход 37%, т. пл. 160,5—161,5° (из сп.), и из 0,1 моля **I** в 330 *мл* 1 н. HN_3 в C_6H_6 (35—40°, 5 час.) получают **II**, выход 30%.

Б. Дубинин

4653. Действие гидразина на 1,4-ди-(*п*-этоксибензоил)-бутан. 3,8-ди-*п*-этоксифенил-4,5,6,7-тетрагидро-1,2-диазоцин. Цанден, Врис (The action of hydrazine on 1,4-di-(*p*-ethoxybenzoyl)-butane. 3,8-di-*p*-ethoxyphenyl-4,5,6,7-tetrahydro-1,2-diazocine. Zanden J. M. van der, Vries G. de), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 6, 519—522 (англ.)

Установлено, что при р-ции N_2H_4 и 1,4-ди-(*п*-этоксибензоил)-бутана (**I**) образуются 3,8-ди-(*п*-этоксифенил)-4,5,6,7-тетрагидро-1,2-диазоцин RC=NN=CR(CH_2)$_3$-CH_2 (**II**, где здесь и далее R-*п*-$C_2H_5OC_6H_4$) и 3,8,11,16-тетра-(*п*-этоксифенил)-1,2,9,10-тетразациклогексадека-2,8,10,16-тетраен RC=NN=CR(CH_2)$_4$CR=NN=CR(CH_2)$_3$-CH_2 (**III**), подобные в-вам, которые получаются при действии N_2H_4 на 1,4-дианизоилбутан (см. РЖХим, 1957, 30652). 0,226 моля **I** в 2 *л* спирта, 0,84 моля 84%-ного $NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2O$ и 32 *мл* 98%-ной CH_3COOH кипятят 2,5 часа, получают 53,7 *г* **II**, т. пл. 177—178° (из бзл.). 5 *г* неочищ. **II** и 100 *мл* 98%-ной CH_3COOH нагревают, получают 400 *мг* **III**, т. пл. 248—248,5° (из толуола). **II** (т. пл. 178°) и $(CH_3CO)_2O$ нагревают ~ 1 час, получают **III**. Из 6,1 *г* **II** в 250 *мл* лед. CH_3COOH и 100 *мг* PtO_2 (встряхивание с H_2 5 час.) выделяют 3,3 *г* тетрагидро-**II** (**IV**), т. пл. 100—101° (разл.). Р-р **IV** в $(CH_3CO)_2O$ (~20°, несколько дней) дает ацетильное производное **IV**, т. пл. 99—100°. Р-р **IV** в спирте подкисляют HCl (к-той), получают хлоргидрат **IV**, т. пл. 174—176° (разл.). ~ 2,5 *г* HgO прибавляют к кипящему р-ру 0,5 *г* **IV** в 50 *мл* спирта, из фильтрата выделяется 0,3 *г* 3,8-ди-(*п*-этоксифенил)-1,2-диазоциклогексана, т. пл. 101—101,5° (из сп.). 600 *мг* последнего нагревают до 170° 30 мин. и затем до 200°, по охлаждении кипятят со спиртом, обрабатывают углем, получают 400 *мг* 1,6-ди-*п*-этоксифенилгексен-1, т. пл. 99—100° (из сп.).

Ю. Розанов

4654. Исправление к статье: Струков И. Т. «К вопросу о механизме оксазолонов, замещённых в положении 2». Ж. общ. химии, 1953, 23, № 3, 438—441

К РЖХим, 1953, 3079. В статье и реферате (8-я строка от начала) вместо «ангидрид N-ацетилфенацетуровой к-ты» должно быть: «2-бензилиден-3-ацетил-5-оксазолон».

О. М.

4655. Получение 2,5-дифенилоксазола и изучение его сцинтилляционной эффективности в пластмассах. Адрова Н. А., Котон М. М., Флоринский Ф. С., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 3, 385—387

Синтез 2,5-дифенилоксазола (**I**) осуществлен из ω-бромацетофенона (**II**) через фенациламин (**III**) и ω-бензоиламиноацетофенон (**IV**). Сцинтилляционная эффективность (СЭ) **I** в стирольной пластмассе превышает СЭ терфенила. Из смеси 20 *г* **II** и 14,2 *г* уротропина в 200 *мл* $CHCl_3$ через 12 час. выделяют продукт

присоединения (V), выход 80%, т. пл. 165°. 43 *г* **V** в 37 *мл* конц. HCl + 290 *мл* спирта оставляют на 3 дня и выделяют 18 *г* **III**·HCl, т. пл. 192°. К р-ру 7 *г* **III**·HCl в 35 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 3,5 *г* CH_3COONa и по каплям 7 *г* C_6H_5COCl и еще 3,5 *г* CH_3COONa, смесь нагревают (~ 100°, 10 мин.) и выливают в 350 *мл* воды, выход **IV** 4,4 *г*, т. пл. 122° (из сп.). Р-р 1 *г* **IV** в 5 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают (~ 100°, 2 мин.), выливают в воду, высушенные кристаллы растворяют в C_6H_6, пропускают через колонку с Al_2O_3 и выделяют **I**, т. пл. 71—72° (из петр. эф.). В стеклянную ампулу помещают мономер стирола, 1% **I** и 0,2% перекиси бензоила, ампулу охлаждают, эвакуируют, запаивают и нагревают (90°, 24 часа + 100°, 72 часа + 110°, 24 часа + 120°, 6 час.), получают стирольную пластмассу с высокой СЭ. С. Гурвич

4656. Химия 2-изоксазолинов. Методы восстановительного размыкания. П е р о л д, Р е й х е (The chemistry of the 2-isoxazolines: reductive cleavages. P e r o l d G. W., R e i c h e F. V. K. v o n), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 465—467 (англ.)

При восстановительном размыкании 3,5-дифенил-2-изоксазолина (**I**) под действием HJ выделены β-фенилпропиофенон (**II**) (главный продукт), 4-фенил-3,4-дигидрокарбостирил (**III**), гидрокоричная к-та и анилин. Строение **III** подтверждено его синтезом из анилида коричной к-ты (**IV**) и восстановлением в 4-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (**V**), а также идентичностью с образцом, полученным ранее (см РЖХим, 1958, 4621) восстановлением 4-фенилкарбостирола. Восстановление **I** $LiAlH_4$ приводит к 1,3-дифенил-3-аминопропанолу (**VI**). Высказаны предположения по механизму размыкания **I**. Приведены данные ИК- и УФ- спектров некоторых из полученных в-в. 513 *мг* **I** кипятят с 10 *мл* HJ (здесь и далее — постояннокипящая) 90 мин., добавляют 30 *мл* воды и извлекают эфиром (3 × 20 *мл*) 396 *мг* нейтр. в-ва, из которого растворением в 2 *мл* C_6H_6 + 1 *мл* петр. эфира получают 61 *мг* **III**, т. пл. 179—180° (из сп.); 333 *мг* маточного р-ра растворяют в 20 *мл* C_6H_6-петр. эфир (1 : 3), фильтруют и хроматографируют на 50 *г* Al_2O_3, промывают 200 *мл* того же р-рителя и вымывают 300 *мл* C_6H_6-петр. эфира (1 : 1) 117 *мг* **II**, т. пл. 70—71° (из петр. эф.). 100 *мг* **IV** кипятят 1 час с 20 *мл* HJ, выход **III** 32 *мг*. 156 *мг* **III** в 30 *мл* спирта восстанавливают 4 *г* Na, реакционную смесь разлагают водой, спирт удаляют в вакууме и через хлоргидрат выделяют 124 *мг* масла, которое в петр. эфире очищают на Al_2O_3, выход **V** 91 *мг*, т. пл. 72—74°; бензоильное производное, т. пл. 145° (из сп.). 1,92 *г* **I** и 0,34 *г* $LiAlH_4$ в 50 *мл* абс. эфира кипятят 5,5 часа, разлагают HCl + + лед и, подщелачивая, выделяют 1,208 *г* **VI**, т. пл. 121—122° (из сп.); моно-(N)-бензоильное производное, т. пл. 169—170° (из бзл. и из сп.); дибензоильное производное, т. пл. 190—191° (из сп.). Все т-ры плавления исправлены. С. Гурвич

4657. Синтез гетероциклических аминоэфиров, родственных дифенгидрамину. К р е й г, О м с т е д (Synthesis of heterocyclic aminoethers related to diphenhydramine. C r a i g P a u l N., O l m s t e d M i c h a e l P.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 5, 559—561 (англ.)

Для фармакологич. испытания в качестве противогистаминных средств синтезированы 7 аминоэфиров (**I**), близких по строению к димедролу (бенадрилу), в котором одно фенильное кольцо замещено различными гетероциклами и изменен характер боковой цепи. Гетероциклич. эфир при омылении NaOH образует соответствующую гетероциклич. карбоновую к-ту, которая с $SOCl_2$ дает хлорангидрид к-ты. По р-ции Фриделя — Крафтса из хлорангидридов к-т получены кетоны, выход свыше 90% (перечисляются кетон, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C, р-ритель): 4-метил-5-бензоилтиазол, 176—178/10, 79,5, 80,5, бензол, петр. эфир; 2,4-диметил-5-бензоилоксазол, 113—114/0,7, —, —; 3,5-диметил-4-бензоилизоксазол, 105/0,2, 62—63, циклогексан. Кетоны с помощью $LiAlH_4$ превращены в карбинолы, выход 80—85% (перечисляются карбинол, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C, р-ритель): 4-метил-5-тиазолилфенилкарбинол (**II**), 152—157/0,7, 106—107, бензол-петр. эфир; 2,4-диметил-5-оксазолилфенилкарбинол (**III**), 132—136/0,7, 91,5—92, спирт-вода; 3,5-диметил-4-изоксазолилфенилкарбинол (**IV**), 140/0,3, 53—54, бензол-петр. эфир. Из карбинолов и хлоралкиламинов получены соответствующие **I**, выход 70—85% [перечисляются **I**, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. лимонной соли (из сп.)]: диэтиламиноэтиловый эфир **II**, 137/0,2, 103—105; диметиламинопропиловый эфир **II**, 145—150/0,6, 100—103; диэтиламиноэтиловый эфир **III**, 168—171/0,1, 82—86 (полугидрат). Диметиламинопропиловый эфир **III**, 130—140/0,7, 118—119,5 (полугидрат); диэтиламиноэтиловый эфир **IV**, 135—136/0,2, 70—72; диметиламинопропиловый эфир **IV**, 145—150/0,7, 121—123; диметиламиноэтиловый эфир **IV**, 143—148/0,3, 130—132. Ю. Розанова

4658. 2,6-диарил-3-карбэтоксипиперидоны-4 и их производные. Б х а р г а в а, С и н г х (2 : 6-diaryl-3-ethoxycarbonyl-4-piperidones and their derivatives. B h a r g a v a P. N., S i n g h R. P.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 2, 105—108 (англ.)

Описан синтез 2,6-диарил-3-карбэтоксипиперидонов-4 (**Ia—к**). 0,25 моля $CH_3COCH_2COOC_2H_5$, 0,5 моля ароматич. альдегида и 0,5 моля CH_3COONH_4 кипятят с 35 *мл* CH_3COOH, по окончании р-ции растворяют смесь в эфире, пропускают ток безводн. HCl и осажденный хлоргидрат обрабатывают при 0° в соответствующем р-рителе конц. NH_4OH. 2 *г* полученного таким образом **I** растворяют в 20 *мл* эфира или C_6H_6, приливают 10 *мл* конц. HCl и хлоргидрат кристаллизуют из спирта. 0,1 моля **I** нагревают 10 мин. на водяной бане с 0,1 моля C_6H_5CHO и выделившееся бензилиденовое производное кристаллизуют из хлороформа или ацетона. Ниже для синтезированных **I** приведены т-ра в °C, при которой они получены, продолжительность конденсации в часах, выход основания в % и его т. пл. в °C, р-ритель для кристаллизации, выход хлоргидрата в % и его т. пл. в °C, выход 2,4-динитрофенилгидразона в % и его т. пл. в °C (из сп.-эф. 1 : 1), выход бензилиденового производного в % и его т. пл. в °C: **а** 110, 1, 80, 167, бзл.-петр.-эф., 75,150, 60, 105, 50, 140; **б** 100, 1, 5, 90, 120, петр., эф., 80, 178, 65, 89, 55, 130; **в** 100, 2, 86, 112, петр. эф., 70, 104, 70, 95, 54, 125; **г** 160, 1,5, 80, 176, бзл.-петр. эф., 65, 105, 50, 100, 60, 110; **д** 160, 1, 82, 170, CH_3OH, 75, 165, 68, 98, 64, 135; **е** 190, 4, 77, 135, сп.-эф., 80, 148, 70, 120, 68, 128; **ж** 160, 2,5, 85, 110, фенол-сп., 85, 180, 60, 108, 60, 150; **з** 97, 2,5, 93, 110, ацетон, 80, 190, 64, 109, 55, 155; **и** 98, 3, 97, 105, CH_3OH, 68, 185, 60, 115, 50, 138; **к** 100, 2,5, 70, 111, CH_3OH, 65, 205, 50, 125, 45, 146. 0,1 моля **Ia—к** и 0,1 моля $C_6H_5NHNH_2$ нагревают 1 час при 125°, затем обрабатывают реакционную смесь спиртом и отфильтровывают образовавшийся соответствующий 2,6-диарил-3,4-пиперидофенилпиразолон (**IIa—к**).

Ia—к IIa—к IIIa—к

а R = *м*-HOC_6H_4, **б** R = 3-CH_3O-4-HOC_6H_3, **в** R = $C_6H_5CH{=}CH$
г R = *о*-HOC_6H_4, **д** R = *о*-$NO_2C_6H_4$, **е** R = *п*-$CH_3C_6H_4$,
ж R = 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, **з** R = *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, **и** R = фурил-2,
к R = 2-оксинафтил-1

Ниже для синтезированных **II** приведены выход в %, т. пл. в °C и р-ритель для кристаллизации: **а** 80, 160, ацетон; **б** 75, 128, хлф.; **в** 80, 131, ацетон; **г** 60, 150, ацетон; **д** 70, 146, хлф.; **е** 75, 152, хлф.-CH_3OH; **ж** 76, 138, CH_3OH; **з** 75, 142, хлф.; **и** 85, 166, ацетон; **к** 65, 280, аце-

тон. 0,2 моля **Ia—к,** 0,2 моля $NH_2OH \cdot HCl$, 0,3 моля CH_3COONa и 15 *мл* абс. спирта кипятят 2,5 часа, выливают в 100 *мл* ледяной воды и отделяют выпавший соответствующий 2,6-диарил-3,4-пиперидоизоксазолон (**IIIa—к**). Ниже указаны выход в %, т. пл. в °С и р-ритель для кристаллизации полученных **III**: **а** 75, 167, CH_3OH; **б** 70, 150, CH_3OH; **в** 75, 168, ацетон; **г** 75, 170, CH_3OH; **д** 70, 190, CH_3OH; **е** 65, 185, CH_3OH; **ж** 70, 200, CH_3OH; **з** 75, 210, ацетон; **и** 78, 250, CH_3OH; **к** 75, 198, CH_3OH. Г. Браз

4659. Нитрилы в синтезах гетероциклического ядра. I. Дигидрооксазины-1,3. Гилманс, Риттер (Nitriles in nuclear heterocyclic syntheses. I. Dihydro-1,3-oxazines. Tillmanns Emma-June, Ritter John J.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 7, 839—840 (англ.)

Реакция 2-метилпентадиона-2,4 (**I**) с CH_3CN в присутствии H_2SO_4 приводит к образованию 2,4,4,6-тетраметил-5,6-дигидрооксазину-1,3 (**II**) вместо ожидаемого диамида. Вероятно в начале из **I** образуется ион $(CH_3)_2C^+CH_2CH(OH)CH_3$, который с CH_3CN дает $HOCH(CH_3)CH_2C(CH_3)_2N{=}C(CH_3)OSO_3H$, замыкающийся далее в **II**. При применении бензонитрила и фенилацетонитрила вместо CH_3CN получаются 2-фенил-(**III**) и 2-бензил-4,4,6-триметил-5,6-дигидрооксазин-1,3 (**IV**) соответственно. К 500 *г* 92%-ной H_2SO_4 прибавляют (6—7°, 30 мин.) 55 *мл* CH_3CN и затем (8—10°, 4 часа) 118,2 *г* **I**, выливают на 1 *кг* льда, наполовину нейтрализуют 40%-ным NaOH, экстрагируют примеси $CHCl_3$ и из кислого слоя щелочью и эфиром выделяют **II**, выход 44%, т. кип. 56°/24 *мм*, $n^{25}D$ 1,4370. **II** при щел. расщеплении (Smith M. E., Adkins H., J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 407) дает 4-амино-4-метилпентанол-2, т. кип. 174—175°, $n^{20}D$ **1**, 4340. Аналогично (прибавление C_6H_5CN 20 мин. при 2—4° и **I** при 3—6° 2 часа) получают **III**, выход 47%, т. кип. 103—106°/3 *мм*, т. пл. 34—35° (из разб. сп.), и из 11,7 *г* $C_6H_5CH_2CN$, 50 *г* H_2SO_4 и 11,8 *г* **I** синтезируют **IV**, выход 26%, т. кип. 116—119°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5125; пикрат, т. пл. 125—126°. Б. Дубинин

4660. Строение «3-фенилтиазетидина». Кемпбелл (Structure of «3-phenylthiazetidine». Campbell Tod W.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 5, 569—570 (англ.)

Установлено (ИК-спектр и определение мол. веса), что при р-ции CH_2O и H_2S с N-бензилиденанилином (**I**) образуется не 3-фенилтиазетидин (см. РЖХим, 1954, 44651), а 3,7-дифенил-1,5-дитиа-3,7-диазациклооктан $C_6H_5NCH_2SCH_2N(C_6H_5)CH_2SCH_2$ (**II**). 20 *г* H_2S пропускают в 250 *г* 38%-ного водн. р-ра CH_2O, смешивают с р-ром 100 *г* **I** в 850 *мл* абс. спирта, оставляют при ∼ 20° 24 часа, кристаллы кипятят с 1 *л* абс. CH_3OH, получают 75 *г* **II**, т. пл. 186° (из хлф.). Ю. Розанова

4461. Исследования в области цианиновых красителей. X. О некоторых мероцианинокарбоцианинах. Дейчмейстер М. В., Левкоев И. И., Лившиц Э. Б., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 1, 202—215

Для более подробного изучения свойств мероцианинокарбоцианиновых красителей синтезирован ряд нуль- и диметинмероцианинокарбоцианинов — производных тиазолинона-4, содержащих в мероцианиновой части молекулы остатки бензтиазола и хинолина-4, а в цианиновой части — остатки бензтиазола, бензоксазола, 3,3-диметилиндоленина, пиридина-2 и 4,5-дифенилтиазола. Установлено, что: 1) при удлинении полиметиновой цепи батохромный сдвиг основного максимума поглощения (МП) уменьшается; 2) повышение основности гетероциклич. азотистого остатка в цианиновой части молекулы вызывает повышение окраски красителей; 3) вступление CH_3- или C_2H_5-групп в положение 7 полиметиновой цепи обусловливает гипсохромный сдвиг МП. 3,37 *г* йодэтилата 2-метилмеркаптобензтиазола, 1,6 *г* 3-этилроданина, 50 *мл* абс. спирта и 1 *г* $(C_2H_5)_3N$ кипятят 30 мин., получают 3-этил-5-(3′-этилбензтиазолинилиден-2′)-тиазолидинтион-2-он-4 (**I**), выход 80,7%, т. пл. 256—257°. К р-ру C_2H_5ONa (из 0,23 *г* Na и 25 *мл* спирта) прибавляют 0,8 *г* 3-этилроданина и 2,85 *г* йодэтилата хинолина, кипятят 10 мин., получают 3-этил-5-(1′-этилдигидрохинолилиден-4′)-тиазолидинтион-2-он-4 (**II**), выход 47,4%, т. пл. 200—201° (из сп.). 1,2 *г* **II** и 1,5 *г* $(CH_3)_2SO_4$ нагревают при 110—115° 10 мин., промывают абс. эфиром, растворяют в 35 *мл* абс. CH_3OH, выливают в 35 *мл* 25%-ного р-ра $NaClO_4$ в CH_3OH, получают этилперхлорат 2-метилмеркапто-5-(1′-этилдигидрохинолилиден-4′)-тиазолинона-4 (**III**), выход 98,8%, т. пл. 127°. 1,6 *г* **I** и 1,89 *г* $(CH_3)_2SO_4$ нагревают при 130° 15 мин., промывают абс. эфиром, прибавляют 1,9 *г* ацетоуксусноэтилового эфира (**IV**), 35 *мл* абс. спирта и 0,5 *г* $(C_2H_5)_3N$, кипятят 30 мин., получают 3-этил-2-ацетилкарбэтоксиметилен-5-(3′-этилбензтиазолинилиден-2′)-тиазолидинон-4 (**V**), выход 43%, т. пл. 186—187° (из бзл.). Аналогично с применением бензоилуксусноэтилового эфира (**VI**) вместо **IV** получают 3-этил-2-бензоилкарбэтоксиметилен-5-(3′-этилбензтиазолинилиден-2′)-тиазолидинон-4, выход 57,8%, т. пл. 245—247° (из сп.). Аналогично **V** из 3-этил-5-(3′- этилбензтиазолиниден-2′- этилиден)- тиазолидинтион-2-она-4 получают 3-этил-2-ацетилкарбэктоксиметилен-5-(3′- этилбензтиазолинилиден-2′- этилиден)- тиазолидинон-4, выход 38,2%, т. пл. 222° (хроматография в C_6H_6 на Al_2O_3; из сп.). МП (здесь и далее в сп.) 534 *мμ*. 2,45 *г* йодэтилата 2-метилмеркапто-5-(3′-этилбензтиазолинилиден-2′этилиден)-тиазолинона-4, 1,9 *г* **VI**, 7,5 *мл* абс. спирта и 0,5 *г* $(C_2H_5)_3N$ кипятят 30 мин., получают 3-этил-2-бензоилкарбэтоксиметилен-5-(3′-этилбензтиазолинилиден-2′- этилиден)- тиазолидинон-4 (**VII**), выход 65%, т. пл. 225° (из сп.). Аналогично из 0,86 *г* **III**, 0,77 *г* **VI**, 20 *мл* абс. спирта и 0,2 *г* $(C_2H_5)_3N$ получают 3-этил-2-бензоилкарбэтоксиметилен-5- (1′-этилдигидрохинолилиден-4′)-тиазолидинон-4 (**VIII**), выход 67,5%, т. пл. 153—154° (из сп.). 0,418 *г* **V** и 8,8 *мл* 25%-ной HCl кипятят 30 мин., выделяют хлорэтилат 2-метил-5- (3′-этилбензтиазолинилиден-2′)- тиазолинона-4 (**IX**), выход 47,8%, т. пл. 200°. 0,8 *г* **IX** в 10 *мл* абс. CH_3OH выливают в 10 *мл* 10%-ного р-ра NaJ в CH_3OH, получают йодэтилат основания **IX** (**IXa**), выход 80,6%, т. пл. 211—212° (из абс. CH_3OH). Аналогично из 2,38 *г* **VII**, 44 *мл* 25%-ной HCl и 10 *мл* 20%-ного р-ра NaJ в CH_3OH получают йодэтилат 2-метил-5-(3′-этилбензтиазолинилиден-2′-этилиден)-тиазолинона-4 (**X**), выход 45,8%, т. пл. 193° (из абс. CH_3OH, содержащий HJ), МП 508 *мμ*. Аналогично из 0,47 *г* **VIII**, 10 *мл* 16%-ной HCl и 0,2 *г* NaJ получают йодэтилат 2-метил-5-(1′-этилдигидрохинолилиден-4′)-тиазолинона-4 (**XI**), выход 64,8%, т. пл. 116° (из абс. сп., содержащего HJ). 0,32 *г* **I** и 0,38 *г* $(CH_3)_2SO_4$ нагревают при 130° 15 мин., промывают абс. эфиром, прибавляют 1,05 *г* этил-*n*-толуолсульфоната 2-метилбензтиазола, 5 *мл* пиридина (**XII**), кипятят 1 час, по охлаждении прибавляют 200 *мл* эфира, декантируют, остаток растворяют в 25 *мл* спирта, выливают в 75 *мл* 10%-ного водн. р-ра KBr, получают 3,3′-диэтил-4-кето-5-(3″-этилбензтиазолинилиден-2″)-тиазолинотиацианинбромид, выход 86%, т. пл. 239—241° (из сп.). Аналогично из 0,32 *г* **I**, 0,38 *г* $(CH_3)_2SO_4$, 0,75 *г* этил-*n*-толуолсульфоната 2-метил-4,5-дифенилтиазола в 3 *мл* **XII** выделяют 3,3′-диэтил-4′,5′-дифенил-4-(3″-этилбензтиазолинилиден-2″)- тиазолинотиазолоцианинйодид, выход 98,5%, т. пл. 187—189° (из сп.). 0,21 *г* **IXa**, 0,24 *г* йодэтилата 2-δ-ацетанилинобутадиенилбензтиазола и 2 *мл* **XII** нагревают при 130° 5 мин., выделяют 3,3′-диэтил-4-кето-5-(3″-этилбензтиазолинилиден-2″)-тиазолинотиадикарбоцианинйодид, выход 21,7%, т. пл. 214—216° (из сп.), МП 720 *мμ*. По-

лучены следующие мероцианинокарбоцианины (перечисляются исходные продукты, полученный краситель, выход в %, т. пл. в °С, р-ритель, МП в *мμ*): **IX** и йодэтилат 2-β-ацетанилиновинилбензтиазола (**XIII**) в **XII**, 3,3′-диэтил-4-кето-5-(3″- этилбензтиазолинилиден- 2″)-тиазолинотиакарбоцианинйодид, 35, 5, 262—263, спирт, 633; **IX** и йодэтилат 2-β-ацетанилиновинилбензоксазола в **XII**, 3,3′-диэтил-4-кето-5-(3″-этилбензтиазолинилиден-2″)-тиазолинооксакарбоцианинйодид, 26,5, 231, абс. спирт, 597; **IX** и 1,3,3-триметил-2-формилметилениндолин в $(CH_3CO)_2O$, 3-этил-1′,3′,3′-триметил-4-кето-5-(3″-этилбензтиазолинилиден-2″)- тиазолиноиндокарбоцианинйодид, 58,5, 240—241, спирт, 636; **IX** и йодэтилат 2-β-ацетанилиновинилпиридина и $(C_2H_5)_3N$ в абс. спирте, 3,1′-диэтил-4-кето-5-(3″-этилбензтиазолинилиден-2″)-тиазолинопиридо-2-карбоцианинйодид, 14,2, 185—187, спирт 572; **IX** и йодэтилат 2-β-метилмеркаптовинил-4,5-дифенилтиазола (**XIV**) в **XII**, 55,5, 228, спирт, 625; **XI** и **XIV** в **XII**, 3,3′-диэтил-4′,5′-дифенил-4-кето-5-(1″-этилдигидрохинолилиден- 4″)- тиазолинотиазолокарбоцианинперхлорат, 24,7, 263—264, CH_3OH, 650; **X** и **XIII** в **XII**, 3,3′-диэтил-4-кето-5-(3″-этилбензтиазолинилиден-2″-этилиден)-тиазолинотиакарбоцианинойодид, 27,9, 243—244, спирт, 696; **X** и йодметилат 3,3-диметил-2-β-ацетанилиновинилиндоленина в **XII**, 3-этил-1′,3′,3′-триметил-4-кето-5-(3″-этилбензтиазолинилиден-2″- этилиден)-тиазолиноиндокарбоцианинйодид, 18,7, 260, C_6H_6-, спирт, 713; **X** и **XIV** в **XII**, 3,3′-диэтил-4-кето-4′,5′-дифенил-5-(3″- этилбензтиазолинилиден-2″- этилиден)- тиазолинотиазолокарбоцианинйодид, 37,4, 239, спирт, 672; **IX** и этилметилсульфат 2-β-метилмерактопропенилбензтиазола (**XV**) и $(C_2H_5)_3N$ в абс. спирте, 3,3′-диэтил-4-кето-7-метил-5-(3″-этилбензтиазолинилиден-2″)- тиазолинотиакарбоцианинйодид, 44,2, 236—237, спирт, 612; **IX** и этил-*n*-толуолсульфонат 2-β-метилмеркаптобутенилбензтиазола в **XII**, 3,3′-диэтил-4-кето-7-этил-5-(3″-этилбензтиазолинилиден-2″)- тиазолинотиакарбоцианинйодид, 6,1, 231—233, спирт, 617; **X** и **XV** в **XII**, 3,3′-диэтил-4-кето-7-метил-5 -(3″- этилбензтиазолинилиден-2″-этилиден)-тиазолинотиакарбоцианинйодид, 33,3, 237, спирт, 686. Сообщение IX см. РЖХим, 1955, 40182.

Ю. Розанова

4662. О некоторых дипиридил- и терпиридиланалогах. **М е н а с с е, П р е й с, Э р л е н м е й е р** (Über einige Dipyridyl- und Terpyridyl-Analoge. M e n a s s é R., P r i j s B., E r l e n m e y e r H.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 3, 554—560 (нем.; рез. англ.)

Для применения в аналитич. химии и изучения комплексообразующей способности синтезированы в-ва, изостерные дипиридилу и 2,6-ди-(2′-пиридил)-пиридину (терпиридилу), содержащие кольца тиазола. Конденсацией 2-хлорацетилпиридина (**I**) с $RCSNH_2$ (**II а** R = NH_2, **б** R = $C_6H_5CH_2$, **в** R = H) получены соответствующие 4-(2′-пиридил)-тиазолы 2′-C_5H_4NC=CHSCR=N (**IIIа — в**). Изомерный 2-(2′пиридил)-тиазол (**IV**) синтезирован при р-ции тиоамида пиколиновой к-ты (**V**) с хлорацетальдегидом. Конденсацией **V** с 2-бромацетилтиазолом (**VI**) получен 2-(2″-пиридил)-4,2′-дитиазолил SCH=CHN=C—CHSC(2′-C_5H_4N) =N (**VII**). Аналогично синтезированы 4 изомерных тритиазолила, также содержащих группировку —N—C—C—N—C—C—N—. 3 *г* **I** и 5 *г* **IIа** в 50 *мл* абс. спирта кипятят 10 час., отгоняют спирт, остаток нагревают 90 мин. при 150°, растворяют в 50 *мл* 4 н. HCl, экстрагируют примеси эфиром, подщелачивают р-ром $NaHCO_3$ и извлекают эфиром **IIIа**, выход 0,1 *г*, т. пл. 175—176° (из лигр.). Аналогично из 2 *г* **I** и 2 *г* **IIб** в 50 *мл* абс. спирта (кипятят 12 час., нагревают 30 мин. при 130°, р-р в 4 н. HCl медленно обрабатывают 10 *мл* 20%-ного $NaNO_2$) получают 0,3 *г* **IIIб**, т. пл. 53—54° (отжимают на пористой пластинке и в-во перегоняют при 100°/ /13 *мм*), 5 *г* **I** и 5 *г* **IIв** в 100 *мл* эфира кипятят 5 час., отгоняют эфир, нагревают 90 мин. при 110°, извлекают 50 *мл* 2 н. HCl и выделяют 1,1 *г* **IIIв**, т. пл. 99—100° (из петр. эф.; возгоняется при 80—85°/13 *мм*). 5 *г* **V** и 4,5 *г* $ClCH_2CHO$ растворяют в 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$, после окончания р-ции кипятят 5 час., отгоняют $(CH_3CO)_2O$, растворяют в 50 *мл* 8 н. HCl, избыток **V** разлагают р-ром 2 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды и аналогично **IIIа** выделяют **IV**, т. пл. 60—61° (отжимают на пластинке; из лигр.; возгонка при 45°/12 *мм*). К 1,5 *г* проволоки Na в 100 *мл* абс. эфира прибавляют (20°, 15 мин.) 10 *г* этилового эфира тиазолкарбоновой-2 к-ты (**VIII** — к-та) и 5,8 *г* этилацетата в 50 *мл* эфира, размешивают 1 час, кипятят 4 часа, декантируют, к остатку прибавляют 10 *мл* CH_3OH, затем 50 *мл* конц. HCl, кипятят 2,5 часа, упаривают в вакууме и эфиром извлекают 2-ацетилтиазол, выход 21%, т. кип. 90—95°/12 *мм*. Из 1 *г* **VI** (Erlenmeyer H. и др., Helv. chim. acta, 1948, **31**, 1142) и 0,7 *г* **V** в 100 *мл* абс. спирта (кипячение 9 час., нагревание остатка 30 мин. при 150°) аналогично **IIIа** (6 н. HCl) выделяют 0,15 *г* **VII**, т. пл. 154—155° (возгонка при 150—160°/0,01 *мм*). К эфир. р-ру 4 *г* CH_2N_2 при 0° прибавляют р-р 1,8 *г* хлорангидрида **VIII** в 50 *мл* эфира, размешивают (20°, 2 часа), отгоняют при 50° и при т-ре $< 0°$ прибавляют 10 *мл* конц. HCl, нагревают (25°, 2 часа) и отгоняют в вакууме досуха. Из полученного хлоргидрата 2-хлорацетилтиазола (**IX** — основание) 1 н. $NaHCO_3$ и эфиром выделяют **IX**, выход 0,7 *г* (кристаллы, превращающиеся через несколько минут в смолу). 8,5 *г* амида **VIII** и 15 *г* P_2O_5 нагревают (200°, 5 час.) и при 70°/12 *мм* отгоняют нитрил **VIII**, выход 68%, т. пл. 30,5°. 5 *г* нитрила **VIII** в 5 *мл* абс. C_6H_6 насыщают при 0° H_2S, прибавляют 2 капли диэтиламина и через 2 часа (0°) отделяют тиоамид **VIII**, выход 92%, т. пл. 175°. Из 6 *г* CH_2N_2 в 550 *мл* абс. эфира и 4,8 *г* хлорангидрида тиазолкарбоновой-4 к-ты (**X** — к-та) аналогично **IX** получают 4-хлорацетилтиазол (**XI**), выход 64% (кристаллы разлагаются через несколько минут). 3,8 *г* амида **X** и 12,5 *г* P_2O_5 (200°, 4,5 часа) дают при перегонке (100°/12 *мм*) нитрил **X**, т. пл. 59,5—60,5° (возгонка при 50°/12 *мм*). Тиоамид **X**, выход 95%, т. пл. 195—196° (из бзл.) получают аналогично тиоамиду **VIII**. Смесь 0,8 *г* **IX** в 60 *мл* эфира и 0,8 *г* тиоамида **VIII** в 75 *мл* абс. спирта кипятят 5 час., упаривают в вакууме, остаток нагревают (180°, 90 мин.), извлекают 25 *мл* 6 н. HCl, фильтрат подщелачивают ~12%-ным NH_4OH, осадок растворяют в эфире, упаривают, возгоняют при 140°/0,01 *мм*, обрабатывают 20 *мл* 6 н. HCl и NH_4OH осаждают 0,12 *г* 2,4′,2′,2″-тритиазолила, т. пл. 175,5° (возгонка). Аналогично получают из 1 *г* тиоамида **VIII** и 1 *г* **XI** в 50 *мл* абс. спирта (остаток нагревают 90 мин. при 150°) 0,11 *г* 4,4′,2′,2″-тритиазолила, т. пл. 152—153° (возгонка при 140°/ /0,05 *мм*); из тиоамида **X** и **XI** 4,4′,2′,4″-тритиазолил, т. пл. 181—182° (возгонка при 160°/0,01 *мм*), и из тиоамида **X** и **IX** (150°, 90 мин.) 2,4′,2′,4″-тритиазолил, т. пл. 149—150° (возгонка при 140°/0,01 *мм*). Б. Дубинин

4663. Результаты лабораторного исследования синтеза сульфатиазола. **Я н Т х э Х о** (술피티아졸의 축합 실험에서 얻은 몇가지 경험. 량 태 호), 조선 의학, Чосон ыхак, 1955, № 5, 93—100 (кор.)

Показано, что при синтезе *n*-ацетилсульфатиазола (*n*-ацетаминобензолсульфанинотиазола) (**I**) из *n*-$CH_3CONHC_6H_4SO_2Cl$ и хлоргидрата 2-аминотиазола лучше проводить конденсацию в водн. р-ре, чем в пиридине. Технологич. процесс при этом проще. В качестве конденсирующего средства использован 18%-ный р-р Na_2CO_3; т-ра постепенно повышалась от 10 до 50°. В тех же условиях получается *n*-ацетаминобензолсульфанид, который можно отделить от **I**, используя их различную растворимость в водн. NH_4OH. В. Баклыков

4664. Исследования в области химии пиазтиола (3,4-бенз-1,2,5-тиадиазола). Халецкий А. М., Песин В. Г., Чжао Чжи-чжун, Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 3, 627—630

Показано, что пиазтиол (I) и его производные, наряду с ароматич. свойствами, обладают свойствами, характерными для непредельных соединений. При р-ции с Cl_2 или Br_2 галоид присоединяется к хиноидной форме I с образованием смеси стереоизомерных тетрагалоидтетрагидро-I, которые при действии спирт. КОН дают дигалоид-I, строение последних доказано синтезом из дигалоид-*о*-диаминов и тиониланилина (II). Аналогичными I свойствами обладает и 1′,2′-нафттиадиазол-2,1,3. В расплав 13,6 *г* I при 60° пропускают 7,1 *г* Cl_2. 35 *г* хлорированного I нагревают с 50 *мл* спирта, декантируют от масла и при охлаждении <0° получают тетрахлортетрагидро-I, выход 22%, т. пл. 120—124° (из сп.); из масла 50 *мл* горячего спирта экстрагируют 1,4 *г* изомера с т. пл. 82°. К 3,6-дихлор-1,2-диаминобензола в C_6H_6 постепенно прибавляют II, нагревают (~ 100°, 30 мин.) и получают **4,7-дихлор-I, выход 88,7%,** т. пл. 181—182,5° (из сп.). К 9 *г* расплава I прибавляют (25 мин.) 32 *г* Br_2, нагревают до кипения 1 час, оставляют на воздухе до испарения Br_2 и получают тетрабромтетрагидро-I, выход 95,55%, т. пл. 142° (из сп.). 1 *г* последнего в 20 *мл* спирта + 0,32 *г* КОН в 1 *мл* воды кипятят 1 час, разбавляют водой и отделяют 4,7-дибром-I, выход 65%, т. пл. 184—185° (из сп.). 1 *г* 3,6-дибром-1,2-диаминобензола и 1,2 *г* II в 3 *мл* C_6H_6 (кипячение 30 мин.) дают 1 *г* 4,7-дибром-I.

Б. Дубинин

4665. Диоксиды бензотиадиазина как новые диуретики. Новелло, Спрейг (Benzothiadiazine dioxides as novel diuretics. Novello Frederick C., Sprague James M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 8, 2028—2029 (англ.)

Описан синтез нового типа весьма активных при оральном введении диуретиков, образующихся в результате циклизации 6-ациламино-4-хлорбензол-1,3-дисульфамидов, иллюстрированный примерами получения 6-хлор-(I) и 6-хлор-3-метил-(II)-7-сульфамил-1,2,4-бензотиадиазиндиоксидов-1,1: хлорсульфированием *м*-хлоранилина при 150° в присутствии NaCl получен 6-амино-4-хлорбензол-1,3-дисульфохлорид (III), ацетильное производное которого, т. пл. 137—139°, действием спирт. р-ра NH_3 превращено в смесь 6-ацетиламино-4-хлорбензол-1,3-дисульфамида, т. пл. 261—262°, и II, т. пл. 322° (разл.), разделенную кристаллизацией из воды. I, т. пл. 342,5—343° (разл.), синтезирован кипячением с HCOOH 6-амино-4-хлорбензол-1,3-дисульфамида, т. пл. 251—252°, полученного действием NH_3 на III.

Д. Витковский

4666. Структурная химия алкоголятов. Часть VII. Вторичные алкоголяты четырехвалентного церия и тория. Брэдли, Чаттерджи, Уордло. Часть VIII. Изомерные бутилаты и пентилаты ниобия. Брэдли, Чакраварти, Уордло (Structural chemistry of the alkoxides. Part VII. Secondary alkoxides of quadrivalent cerium and thorium. Bradley D. C., Chatterjee A. K., Wardlaw W. Part VIII. Isomeric butoxides and pentyloxides of niobium. Bradley D. C., Chakravarti B. N., Wardlaw W.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3469—3472; Nov., 4439—4442 (англ.)

VII. Описано получение $Ce(OCHR_2)_4$ (**Ia** R = CH_3, **б** R = C_2H_5), $Ce(OCH(CH_3)R)_4$ (**IIa** R = C_2H_5, **б** R = C_3H_7, **в** R = *изо*-C_3H_7) и $Th(OCH(C_2H_5)R)_4$ (**IIIa** R = CH_3, **б** R = C_2H_5) и исследовано влияние разветвления цепи на степень ассоциации (СА) и свойства I—III. Указанные в-ва получены обменной р-цией изопропилатов со спиртами. **Iб** и **IIв** синтезированы также р-цией $(C_5H_6N)_2CeCl_6$ (**IV**) с соответствующим спиртом и NH_3. Синтез I—III производят в C_6H_6 по описанной прописи (см. часть VI, РЖХим, 1957, 44617). Указаны исходный алкоголят, вес его в *г*, число *мл* соответствующего спирта, продукт р-ции, вес его в *г*): **Ia**·$(CH_3)_2CHOH$ (**V**), 4,14, 40, **IIa**, 4; $Th(OC_3H_7\text{-}изо)_4$ (**VI**), 4,32, 20,5, **IIIa**, 4,84; **V**, 5,26, 15,4, **IIб**, 5,73; **IV**, 21,2, 38,5, **IIв**, 5,80; **V**, 6,47, 14,8, **IIв**, 6,8; **V**, 7,68, 21, **Iб**, 8,49; **VI**, 4,57, 10,9, **IIIб**, 5,01; **IV**, 19,5, 35, **Iб**, 9,85. Кристаллич. **V** диссоциирует при 100°/0,05 *мм* и дает **Ia** который возгоняется при 160—170°/0,05 *мм*. Остальные I—III нелетучи в вакууме. Определение мол. веса I и II указывает на ассоциацию, составляющую в среднем в C_6H_6 3,04 ± 0,11 и в толуоле 2,80 ± 0,02. СА вторичных алкоголятов Се меньше, чем первичных. Это указывает на то, что атом Се в I—II обладает преимущественно координационным числом 6 (~98% в C_6H_6 и ~96% в толуоле), тогда как в нормальных алкоголятах соотношения 8- и 6-координационных структур составляют 46% и 54% в C_6H_6, а в толуоле соответственно 20 и 80%. СА вторичных алкоголятов различных металлов убывает в ряду Th > Ce > Zr > Ti, что отражается в их летучести и согласуется с изменением атомного радиуса металла. Повышенная СА алкоголятов Th может быть связана также с наличием диполя $Th^+—OR$.

VIII. Описано получение изомерных $Nb(OR)_5$ (**VII**) (R = C_4H_9 и C_5H_{11}). Приводятся R, т. кип. в °С/0,1 *мм*, степень ассоциации на основании определения мол. веса: *н*-C_4H_9, 195, 2,01; *изо*-C_4H_9 (**VIIa**), 160 (т. пл. 150°), 1,83; *втор*-C_4H_9 (**VIIб**), 112,5, 1,14, *н*-C_5H_{11}, 228, 2,00; *изо*-C_5H_{11}, 199, 1,81; *втор*-$C_4H_9CH_2$, 183, 1,81; *трет*-$C_4H_9CH_2$ (**VIIв**), 126 (т. пл. 90°), 1,52; $(C_2H_5)_2CH$, 138, 1,16; *н*-$C_3H_7(CH_3)CH$, 137,5, 1,03; *изо*-$C_3H_7(CH_3)CH$, 139, 1,05. Получить $(трет\text{-}C_4H_9O)_5Nb$ и $(трет\text{-}C_5H_{11}O)_5Nb$ в отличие от аналогичных устойчивых алкоголятов Ta не удалось; вместо них образуются $Nb_2O(OC_4H_9\text{-}трет)_8$, или $NbO(OC_4H_9\text{-}трет)_3$ и $Nb_2O(OC_5H_{11}\text{-}трет)_8$, что связывается со склонностью Nb к образованию оксисоединений с освобождением карбониевого иона из системы Nb—O—C: $Nb=^+OR \rightarrow {}^-Nb=O + R^+$. Т-ра кипения **VII** ниже, чем соответствующих $Ta(OR)_5$, в особенности при R = C_4H_9. 7,9 *г* $NbCl_5$ в 200 *мл* C_6H_6 обрабатывают 50 *мл* *изо*-C_4H_9OH и избытком NH_3, получено 12,65 *г* **VIIa**. Из 9,9 *г* $NbCl_5$ и 50 *мл* *втор*-C_4H_9OH в тех же условиях получено 11,9 *г* **VIIб**; аналогично получены другие **VII**, кроме **VIIв**, синтезированного переэтерификацией $Nb(OC_2H_5)_5$ (5,9 *г* в 100 *мл* C_6H_6) *трет*-$C_4H_9CH_2OH$ (12,3 *г*) с азеотропич. отгонкой спирта с C_6H_6.

С. Иоффе

4667. Изучение диазометана. VII. Взаимодействие диазометана с метиллитием. VIII. Новый синтез диазометана и изодиазометана. Мюллер, Рунддель (Untersuchungen an Diazomethanen, VII. Zur Kenntnis der Umsetzung von Diazomethan mit Methyllithium. VIII. Eine neue Synthese von Diazomethan und von Isodiazomethan. Müller Eugen, Rundel Wolfgang), Chem. Ber., 1957, **90**, № 7, 1299—1302; 1302—1306 (нем.)

VII. При действии на CH_2N_2 (**I**) CH_3Li (**II**) образуется диазометиллитий $[HCN_2]^-Li^+$ (**III**), выход 70%, наряду с $[H_2C{=}NNCH_3]^-Li^+$ (**IV**), выход 10—20%. Из 30 ммолей **II** с небольшим избытком **I** выделен **III**, который отфильтровывают и промывают эфиром, фильтрат разлагают водой, из водн. слоя выделен CH_3NHNH_2 (**V**); к эфирному р-ру добавляют 2 *г* *м*-$O_2NC_6H_4COOH$ (**VI**) и выделяют соль **VI** с $CH_3NHN{=}$ $=CH_2$ (**VII**), т. пл. 140° (из этилацетата). При кипячении **VII** с разб. к-тами образуется **V**, CH_2O и **VI**. Из 100 ммолей сульфата **V** в 30 *мл* воды и 40 *мл* 5 н. NaOH при добавлении 90 ммолей CH_2O в виде 40%-ного р-ра получают 2,5 *г* гидразона, который при добавлении **VI** образует **VII**.

VIII. При действии N_2O на **II** выделяется CH_4 и образуется осадок, состоящий из **III** и LiOH. При щел. гидролизе осадка образуется **I** с выходом 70% наряду с **IV**, выход 6—12%. При кислотном гидролизе осадка образуется изодиазометан HCN_2H (**VIII**). В 75—100 *мл* абс. эфира при —80° растворяют ~ 300 ммолей N_2O, высушенного над P_2O_5, добавляют 35 ммолей р-ра **II**, содержащего LiBr, через 24—36 час. (охлаждение). Осадок центрифугируют в атмосфере N_2 и разлагают 20 *мл* 45%-ного р-ра KOH при —50°, разбавляют водой и отделяют желтый р-р **I**. Из эфирного р-ра после отделения осадка **III**, гидролиза водой и добавления **VI** выделяют соль **VII**. При разложении осадка р-ром фосфата K получают **VIII**, из которого действием **V** получен *м*-$O_2NC_6H_4CONHNHCHO$ с выходом 37%. При р-ции N_2O с $C^{14}H_3Li$ образуется $C^{14}H_4$. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 34273. С. Иоффе

4668. Гриньяровы и литийорганические соединения из дигалоидозамещенных. Миллар, Хини (Grignard and organolithium reagents derived from dihalogen compounds. Millar I. T., Heaney H.), Quart. Revs London. Chem. Soc., 1957, **11**, № 2, 109—120 (англ.)

Обзор. Библ. 64 назв. Я. К.

4669. Некоторые реакции *о*-галоидфениллитиевых соединений. Гилман, Горсич (Some reactions of *o*-halophenyllittium compounds. Gilman Henry, Gersich Richard D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 10, 2625—2629 (англ.)

При распаде *о*-галоидфениллитиевых соединений промежуточно образуется циклогексадиенин (**I**); это доказывается получением 1,4-дигидронафталин-1,4-эндоксида (**II**) (выход 41—68%) при взаимодействии *о*-дигалоидбензолов (ГБ) с Li в фуране (**III**) при т-ре от —60 до 90°, а также р-цией ГБ с CH_3Li (**IV**) в **III** при —20° (выход **II** до 84%). В первом случае из реакционной массы после карбоксилирования (КБ) выделены также 2-карбокси-2′-галоидбифенилы с выходом не более 11%. Проведены р-ции (даны ГБ, RLi, т-ра в °C, выход **II** в %): *о*-ClC_6H_4Br (**V**), *н*-C_4H_9Li (**VI**), 40, 64; *о*-BrC_6H_4Br (**VII**) **VI**, 50, 80; **V**, **IV**, 20, 84; **VII**, **IV**, 35, 77; *о*-FC_6H_4Br, C_6H_5Li, 30, 74. В р-ции ГБ с RLi **I** не всегда является промежуточным продуктом. При взаимодействии C_6H_5Cl (**VIII**) с **VI** в **III** при т-ре от —35 до 40° с последующим КБ при —60° аддукт диенового синтеза не выделен; получено 60% **VIII** и немного 2-фуранкарбоновой к-ты. 2 *экв* **VII** в тетрагидрофуране реагируют с 1 *экв* **VI**, образуя с хорошим выходом 2,2′-дибромбифенил (**IX**). *о*-Хлорфениллитий (**X**), взаимодействуя с $(C_6H_5)_3SiCl$ (**XI**) в эфире, образует 2-хлор-2′-(трифенилсилил)-бифенил (**XII**). К р-ру 0,10 моля **X** в эфире при —70° прибавляют 0,034 моля **XI** в 90 *мл* эфира, оставляют реакционную смесь постепенно нагреваться до 20°, добавляют 4,73 *г* **XI** в 25 *мл* эфира и перемешивают 10 час. После гидролиза 5%-ной HCl высушенный эфирный слой упаривают досуха, остаток суспендируют в теплом петр. эфире и фильтрат хроматографируют на Al_2O_3, вымывая продукт петр. эфиром и смесью петр. эфир-C_6H_6 (1 : 1). Выделяют последовательно 0,15 *г* $(C_6H_5)_4Si$, **XII** (выход 13%, т. пл. 157,5—158,5°) и 0,25 *г* трифенилена, т. пл. 194—196°. Р-р 0,032 моля **VI** в 25 *мл* эфира прибавляют в течение 6 мин. к энергично перемешиваемому р-ру 0,032 моля **IX** в 100 *мл* эфира при —20°, перемешивают 45 мин. при —15° и затем прибавляют 0,32 моля **XI** в 85 *мл* эфира. Реакционную массу перемешивают (12 час., 20°), кипятят 7 час., добавляют 100 *мл* *н*-гептана и отгоняют р-ритель до 70°. Остаток гидролизуют водой, из осадка и фильтрата выделяют 2-бром-2′-(трифенилсилил)-бифенил (**XIII**), выход 24%, т. пл. 152,5—154°. ИК-спектры **XII** и **XIII** аналогичны. Ф. Величко

4670. Металлирование *трет*-бутилдифенилсульфона *н*-бутиллитием. Шерли, Лето (The metalation of 4-*t*-butyldiphenyl sulfone with *n*-butyllithium. Shirley David A., Lehto Erwin A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 13, 3481—3485 (англ.)

Трет-C_4H_9-группа в результате индуктивного эффекта в бо́льшей степени, чем CH_3 дезактивирует бензольное кольцо в дифенилсульфоне при металлировании *н*-бутиллитием (**I**). При действии **I** на 4-*трет*-бутилдифенилсульфон (**II**) наблюдается металлирование в орто-положение на 69% в незамещ. кольцо и на 31% в замещ. Действием $HOSO_2Cl$ на *трет*-$C_4H_9C_6H_5$ в $CHCl_3$ при 0° синтезирован с выходом 81% 4-*трет*-$C_4H_9C_6H_4$-SO_2Cl (**III**), т. пл. 78—80°. Аналогично получен 2-Br-4-*трет*-$C_4H_9C_6H_3SO_2Cl$, выход 67%, т. пл. 67—68° (из петр. эф.), переведенный в амид, т. пл. 109—110° (из разб. сп.). Кипячением **III** с C_6H_6 и $AlCl_3$ 2 часа получен **II**, выход 75%, т. пл. 129—130° (из CH_3OH). Аналогично синтезированы 2-Br-4-*трет*-$C_4H_9C_6H_3SO_2C_6H_5$, выход 63%, т. пл. 110—111° (из сп.), и 4-*трет*-$C_4H_9C_6H_4$-$SO_2C_6H_4CH_3$-*о* (**IV**), выход 52%, т. пл. 103—104° (из CH_3OH). **IV** окислен CrO_3 в лед. CH_3COOH (**V**) (кипячение 16 час.) в 2-карбокси-4′-*трет*-бутилдифенилсульфон (**VI**), т. пл. 168—169° (из бзл.). Взаимодействием эквимолярных кол-в **I** и **II** (эфир, N_2, 0°, 15 мин.) с последующим карбоксилированием получена смесь, содержащая (на основании диаграммы плавкости смеси чистых компонентов) **VI** (69%) и 2-карбокси-4-*трет*-бутилдифенилсульфон (**VII**) (31%); при обработке этой смеси конц. H_2SO_4 (190—200°, 15 мин.) образуется 2-*трет*-бутилтиооксантрон-5-диоксид, т. пл. 109—110° (из абс. сп.). 2-бром-4-*трет*-бутиланилин диазотируют, нейтрализуют CH_3COONa и медленно прибавляют к щел. р-ру C_6H_5SNa при 70°, затем нагревают 2 часа, подкисляют HCl, экстрагируют эфиром, экстракт обрабатывают Zn-пылью в спирт. HCl, фильтруют горячим, из фильтрата отгоняют тиофенол с паром, остаток экстрагируют эфиром, экстракт промывают NaOH, к остатку после отгонки р-рителя прибавляют **I** в эфире, после карбоксилирования выделена 2-HOOC-4-*трет*-$C_4H_9C_6H_4SC_6H_5$ (**VIII**), выход 35%, т. пл. 205—206° (из бзл.). Окислением **VIII** 30%-ной H_2O_2 и **V** получена **VII**, выход 55%, т. пл. 241—242°. Р-р диазониевой соли из антраниловой к-ты прибавляют к щел. р-ру 4-*трет*-$C_4H_9C_6H_4SH$ (получен восстановлением **III** Zn-пылью в H_2SO_4), нагревают 1 час, подкисляют конц. HCl и отфильтровывают 2-карбокси-4′-*трет*-бутилдифенилсульфид (выход 36%, т. пл. 193—194°), окисленный в **VI**, выход 67%. Ф. Величко

4671. О веществах HMgX, прототипах гриньяровских соединений. Виберг, Штребель (Über die Grundkörper HMgX der Grignard-Verbindungen. Wiberg Egon, Strebel Paul), Liebigs Ann. Chem., 1957, **607**, № 1-3, 9—15 (нем.)

При пропускании $(BH_3)_2$ через 50—60 *мл* 4 *M* р-ра C_2H_5MgX в эфире или тетрагидрофуране в N_2 (0,5 часа, —25°) по р-ции: $6C_2H_5MgX + (BH_3)_2 \rightarrow 6HMgX$ (**I**) $+ 2B(C_2H_5)_3$ образуются кристаллич. комплексные соединения **I** (**а** X = Cl, **б** X = Br, **в** X = J) с р-рителями: **Iа** · $2(C_2H_5)_2O$, **Iа** · $2C_4H_8O$, **Iб** · $2(C_2H_5)_2O$ и **Iв** · $2(C_2H_5)_2O$ (**II**) с выходом ~ 50%. При осторожном нагревании **II** светящимся пламенем горелки 3—5 мин. в высоком вакууме образуется **Iв** · $(C_2H_5)_2O$. А. Берлин

4672. Реакции ацильных перекисей со ртутью. Разуваев Г. А., Ольдекоп Ю. А., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 1, 196—199

По влиянию на р-цию ацильных перекисей (АП) с Hg р-рители можно разделить на три класса: а) реагирущие с АП труднее, чем с Hg(C_6H_6, диоксан), б) реагирующие с АП легче, чем с Hg (спирты), в) взаимодействующие с Hg за счет инициирования АП (CCl_4).

При 100-часовом перемешивании перекись ацетила (I) образует с Hg в C_6H_6 при ~20° CH_3OCOHg с выходом 68%. Аналогично ведут себя перекиси хлорацетила, *м*-нитробензоила (II) и бензоила (последняя — в диоксане). I с Hg в кипящем C_6H_6 дает тот же продукт, р-ция проходит за 2 часа. При проведении р-ции в этилцеллозольве, а также в C_6H_6, но с добавкой гидрохинона, ртутных соединений не образуется. II с Hg в кипящем CCl_4 образует *м*-$NO_2C_6H_4COOHg$. Стабильность к декарбоксилированию в C_6H_6 $ClCH_2CO_2$ выше, чем CH_3CO_2, и *м*-$NO_2C_6H_4CO_2$ выше, чем $C_6H_5CO_2$.

Ф. Величко

4673. Метоксимеркурирование циклогексен-3-ола и его производных. Новый ориентирующий эффект. Хенбест, Николс (Methoxymercuration of cyclohex-3-enol and its derivatives. A new directing effect. Henbest H. B., Nicholls B.), Proc. Chem. Soc., 1957, Febr., 61 (англ.)

При взаимодействии циклогексен-3-ола-1 (I) с $(CH_3COO)_2Hg$ в CH_3OH образуется только *цис-цис-транс*-изомер продукта присоединения, изолированный с выходом > 95% в виде хлористой 3-окси-6-метоксициклогексилртути, т. пл. 161—162°. Восстановлением I получен *транс*-4-метоксициклогексанол; динитробензоат, т. пл. 130—134°. Метоксимеркурирование метилового эфира и ацетата I протекает в том же стереохим. направлении. Ф. Величко

4674. Синтез и химические превращения трихлорметильных и ω,ω-дихлораллильных соединений ртути. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Величко Ф. К., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 3, 557—559

CCl_3Br (I), $CHCl_2Br$, $CHCl_2J$, $CCl_2{=}CHCH_2J$ (II) и $CCl_2{=}C(CH_3)CH_2J$ (III) реагируют с Hg при УФ-облучении (перемешивание и нагревание до 70—80°) с образованием CCl_3HgBr (IV), т. пл. 165°, $CHCl_2HgBr$, т. пл. 152°, $CHCl_2HgJ$, т. пл. 130, $CCl_2{=}CHCH_2HgJ$ (V), т. пл. 46°, и $CCl_2{=}C(CH_3)CH_2HgJ$ (VI), т. пл. 101°, с выходами 41, 1,2, 2,5, 67, 12% соответственно. IV, наряду с C_2Cl_6. получена также взаимодействием I с 0,5%-ной Na/Hg. CCl_3J реагирует с Hg на холоду без освещения с образованием CCl_3HgJ (VII), т. пл. 117°. Действием на IV влажной Ag_2O получена CCl_3HgOH (VIII), т. пл. 175°. Нейтр-цией водн. р-ра VIII к-тами синтезированы CCl_3HgCl (IX), т. пл. 173°, и VII. Аналогично из V и VI получены $CCl_2{=}CHCH_2HgBr$, т. пл. 94,5°, $CCl_2{=}CHCH_2HgCl$, т. пл. 100°, $CCl_2{=}C(CH_3)CH_2HgBr$, т. пл. 109°, и $CCl_2{=}C(CH_3)$-CH_2HgCl, т. пл. 127°. По хим. свойствам CCl_3HgX похожи на «квазикомплексные» соединения. С пиридином VI дает комплекс (1 : 1), т. пл. 87°. IX и NH_3 в $CHCl_3$ реагируют с образованием $ClHgNH_2$ (выход 95,5%) и $CHCl_3$. При действии H_2S в спирте на IV выпадает HgS. При взаимодействии IV с C_6H_5MgBr образуется $C_6H_5HgCCl_3$ (X), т. пл. 116° и C_6H_5HgBr. IV, $(C_6H_5)_2SnCl_2$ и NaOH (2 : 1 : 6) в обычных условиях дают X, выход 49%. Из тех же реагентов (1 : 1 : 5) получена $(C_2H_5)_2Hg$ с выходом 29%. HCl в CH_3OH превращает X в C_6H_5HgCl (XI), который образуется с выходом 80% при нагревании X (150°, 30 мин.). $C_6H_5HgOCOCCl_3$, т. пл. 240° (из C_6H_5HgOH и CCl_3COOH), при облучении УФ-светом в CH_3OH или нагревании в вакууме до 240° превращается в XI. Из CH_3HgX не удалось получить $(CCl_3)_2Hg$ действием KJ, $Na_2S_2O_3$ или Cu. II (т. кип. 69—70°/10 *мм*) и III (т. кип. 77°/10 *мм*) получены взаимодействием $CCl_2{=}CHCH_2Cl$ и $CCl_2{=}$$=C(CH_3)CH_2Cl$ с NaJ в ацетоне. Ф. Величко

4675. Ртутные производные амидов фторкарбоновых кислот. Паттон, Саймонс (Mercury derivatives of fluorocarbon carboxylic acid amides. Patton R. H., Simons J. H.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 10, 1199—1200 (англ.)

Нагреванием амидов к-т с избытком красной HgO (150—170°, 5 мин.) с последующим извлечением продукта р-ции кипящим спиртом получены с колич. выходом $(RCONH)_2Hg$, где $R = CF_3$, C_2F_5 и C_3F_7, с т-рой плавления соответственно 219, 244 и 286°.

Ф. Величко

4676. Фенилдиборная кислота. Нилсен, Мак-Юэн (Benzenediboronic acids. Nielsen Donald R., McEwen William E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3081—3084 (англ.)

Описано получение фенил-1,4-диборной (I) и фенил-1,3-диборной (II) к-т и их производных. I была получена при взаимодействии: а) $(п$-$BrC_6H_4BO)_3$ с Na и $(CH_3O)_3B$ (III), б) *п*-$BrC_6H_4B(o$-*н*-$C_4H_9)_2$ (IV) с Mg и III, в) *п*-LiC_6H_4Li (V) или *п*-$BrMgC_6H_4MgBr$ (VI) и твердым или жидким III при низкой т-ре. Максим. выход получен из VI. К-та II получена из *м*-LiC_6H_4Li (VII) или *м*-$BrMgC_6H_4MgBr$ (VIII) и III. К-ты I и II были превращены в *н*-бутиловые эфиры (IX) и (X), а при действии PCl_5 в тетрахлориды (XI) и (XII) соответственно. Для установления строения I и II были подвергнуты расщеплению р-ром брома в KBr. К 0,31 *г-атома* Mg добавлен р-р 0,155 моля *п*-BrC_6H_4Br (XIII) в 250 *мл* тетрагидрофурана (XIV). После 7 час. нагревания при 60—64° к охлажд. до —70° смеси прибавлено 0,26 моля III. Смесь медленно нагрета до 20° и гидролизована разб. HCl. Продукты р-ции этерифицированы *н*-C_4H_9OH, из смеси отогнано 13,9 *г* $(н$-$C_4H_9O)_3B$ (XV) и 19% $C_6H_5B(O$-*н*-$C_4H_9)_2$ (XVI). Перекристаллизованный из воды остаток снова проэтерифицирован *н*-C_4H_9OH. Получено 5% неочищ. IV, т. кип. 87—130°/0,4 *мм*, и 35% IX, т. кип. 160—176°/0,4 *мм*. При обработке IX водой количественно образуется I, не плавится при 420°. Р-р 0,00604 моля I в разб. NaOH нейтрализован по фенолфталеину разб. HCl и смешан при охлаждении с избытком р-ра Br_2 в KBr. Через несколько часов получено 75% XIII, т. пл. 90—92° (из сп.). К 0,426 моля PCl_5 добавили р-р 0,107 моля IX в 126 *г* CCl_4 и смесь кипятили несколько часов. Р-ритель и летучие продукты р-ции удалены, остаток подвергнут возгонке при 0,5 *мм*. Выход XI 84%, т-ра плавления после повторной возгонки 93—96° (в запаянном капилляре). Р-р 0,165 моля *м*-BrC_6H_4Br в 410 *г* XIV добавлен в течение 5 час. к 0,34 *г-атома* Mg. После 5 час. размешивания при 40° VII был охлажден до —70° и смешан с 0,384 моля III. В результате последующего гидролиза, этерификации *н*-C_4H_9OH и фракционирования в вакууме было выделено 36% X, т. кип. 170—181°/0,1 *мм*, наряду с меньшими кол-вами XV, XVI и *м*-$BrC_6H_4B(o$-*н*-$C_4H_9)_2$. К-та II (т. пл. > 420°) была получена при обработке X водой. Расщепление II Br_2 произведено аналогично расщеплению I. Выделено *м*-$BrC_6H_4B(OH)_2$, т. пл. 169—173°. Хлорид XII был получен в тех же условиях, что и XI. Выход 58%, т. кип. 82—84°/1,2 *мм*. После двух сублимаций при 50 *мм*, т. пл. 54—56° (в запаянном капилляре). В. Вавер

4677. Получение эфиров дифенилборной кислоты. Эйбел, Джеррард, Лапперт (The preparation of esters of diphenylboronous acid. Abel E. W., Gerrard W., Lappert M. F.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 112—115 (англ.)

Описан ряд эфиров $(C_6H_5)_2BOR$ (I), полученных при этерификации $(C_6H_5)_2BOH$ (II) или $[(C_6H_5)_2B]_2O$ (III) спиртами и фенолом, а также при взаимодействии спиртов с $(C_6H_5)_2BCl$ (IV) в CH_2Cl_2 или *н*-C_6H_{14}. В отсутствие р-рителя *трет*-C_4H_9OH (V) реагирует с IV, образуя *трет*-C_4H_9Cl (VI) по схеме: IV + V → VI + + II, что, по мнению авторов, обусловлено р-цией V с HCl, выделяющимся на первой стадии процесса. Определена MR_D полученных эфиров. Этерификацией II или III при удалении воды с избытком спирта получе-

ны следующие I (даны R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): C_2H_5, 80, 138/10, 1,5557, 1,005; *н*-C_3H_7, 91, 152/10, 1,5458, 0,987; *н*-C_4H_9, 93, 158/9, 1,5390, 0,997; *изо*-C_4H_9, 84, 153/10, 1,5276, 0,963; *втор*-C_4H_9, 86, 152/10, 1,5291, 0,961; *н*-C_8H_{17}, 79, 155/0,05, 1,5259, 0,950; *н*-$C_6H_{13}CHCH_3$, 84, 148/0,2, 1,5196, 0,941; *нео*-пентил, 82, 114/0,5, 1,5370, 0,965; C_6H_5, 72, 140/0,05, 1,6053, 1,084. В результате переэтерификации I более высококипящими R'OH получены следующие $(C_6H_5)_2BOR'$ (перечислены R, R', выход в %, т. кип. в °С/*мм*): C_2H_5, *н*-C_4H_9, 89, 158/9; *н*-C_4H_9, *н*-C_8H_{17}, 83, 160/0,3; *н*-C_3H_7, *н*-$C_6H_{13}CH(CH_3)$, 92, 152/0,5; *втор*-C_4H_9, *н*-$C_6H_{13}CH(CH_3)$, 83, 140/0,05; C_2H_5, *трет*-$C_4H_9CH_2$, 85, 110/0,2 ($n^{20}D$ 1,5369); C_2H_5, C_6H_5, 88, 139/0,05. К 1 *экв* IV в 20 *мл* CH_2Cl_2 добавлено 1 *экв* спирта в 20 *мл* CH_2Cl_2. После удаления р-рителей и перегонки продуктов р-ции в токе N_2 выделены следующие I (перечислены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$): CH_3, 80, 132/10, 1,5709 (d_4^{20} 1,032); *трет*-C_4H_9, 57, 142/10, 1,5396 (d_4^{20} 0,972); *н*-$C_6H_{13}CHCH_3$, 93, 134/0,001, 1,5218; *трет*-$C_4H_9CH_2$, 79, 116/0,5, 1,5374; C_6H_5, 83, 136/0,01. 22,23 *г* IV медленно добавлены к 8,23 *г* V при 0°. VI удален в вакууме и сконденсирован при —80°. Выход VI 83%, т. кип. 53°. Остаток промыт *н*-C_5H_{12} и высушен в вакууме. Получено 95% III, т. пл. 114°. К 0,994 *г* *втор*-C_4H_9OH 15 мин. добавляли при 0° 2,68 *г* IV. Выделено 86% $(C_6H_5)_2B$-(OC_4H_9-*втор*), т. кип. 149°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5310. В. Вавер

4678. **Получение кремнийсодержащего простого эфира и его строение. Валад, Кала** (Préparations et structure d'un éther oxyde silicié. Valade Jaques, Calas Raymond), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 4, 386—387 (франц.)

Независимым синтезом и ИК-спектром доказано, что продукт присоединения Cl_3SiH к $CH_2{=}CHCH_2OCH_3$ (РЖХим, 1956, 3946) обладает строением $CH_3O(CH_2)_3$-$SiCl_3$ (I). Действием $(CH_3)_2SO_4$ в щел. среде на $Cl(CH_2)_3OH$ получен $Cl(CH_2)_3OCH_3$ и из него ClMg-$(CH_2)_3OCH_3$, который реагирует с $(CH_3)_3SiCl$ с образованием $(CH_3)_3Si(CH_2)_3OCH_3$ (II), т. кип. 138°/762 *мм*, $n^{20}D$ 1,4105, d_4^{20} 0,7907. II с такими же свойствами получен также действием избытка CH_3MgBr на I.

Я. Комиссаров

4679. **Некоторые тетразамещенные силаны, полученные свободнорадикальным присоединением к алкенам. Мин, Гилман** (Some tetrasubstituted silanes prepared by free radical addition to alkenes. Meen R. H., Gilman Henry), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 6, 684—685 (англ.)

Изучено присоединение Ar_3SiH (I) (здесь и далее $Ar{=}C_6H_5$) к $RSiAr_3$ (II) (здесь и далее $R = {=}CH_2{=}CHCH_2$) и R_2SiAr_2 (III). Смесь 16 ммолей II, 0,1 моля I, 1,3 ммоля перекиси бензоила (IV) и 25 *мл* C_6H_{14} нагревают 24 часа при 75°, из остатка после отгонки летучих продуктов при разбавлении его C_6H_6 и абс. спиртом выделено 1,1 *г* $Ar_3Si(CH_2)_3$-$SiAr_3$, т. пл. 150—152° (из C_6H_6 и абс. сп., *н*-C_3H_7OH и CH_3COCH_3). Аналогично при взаимодействии 8,3 ммоля III и 0,1 моля I в присутствии IV получен $(Ar_3Si(CH_2)_3)_2SiAr_2$, выход 9%, т. пл. 108—111° (из *н*-C_3H_7OH), 115—117° (из петр. эф.). R_3SiAr (V) и R_4Si с I не реагируют. Ar_3GeH (VI) взаимодействует с II значительно лучше, чем I. Смесь 8 ммолей II, 0,05 моля VI, 0,66 ммоля IV и 25 *мл* C_6H_{14} нагревают 24 часа при 75°, отгоняют неизмененный VI, из остатка при разбавлении его 12 *мл* петр. эфира выделен $(Ar)_3Si(CH_2)_3Ge(Ar)_3$, выход 76%, т. пл. 134—135° (из смеси абс. сп.-бзл.). Р-р 0,448 моля RMgBr (VII) в 350 *мл* эфира прибавляют к эфирному р-ру 0,186 моля $(Ar)_2SiCl_2$, смесь кипятят 12 час. и гидролизуют разб. HCl, выделен III, выход 51%, т. кип. 128—130°/1,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5753, d_4^{20} 0,995. Аналогично из 0,696 моля VII и 0,194 моля $ArSiCl_3$ получен V, выход 76%, т. кип. 90—92°/0,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5339, d_4^{20} 0,924.

Г. Моцарев

4680. **Изучение кремнийорганических соединений. XXXIII. Кремнийорганические соединения, содержащие олово. Папетти, Пост** (Studies in silico-organic compounds. XXXIII. Organosilicon compounds containing tin. Papetti Stelvio, Post Howard W.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 5, 526—528 (англ.)

Раствор 20 ммолей $(C_6H_5)_3SnCl$ (I) и 21,8 ммоля $(C_6H_5)_3SiONa$ в 100 *мл* абс. эфира кипятят 14 час., после обычной обработки получен $(C_6H_5)_3SnOSi$-$(C_6H_5)_3$, выход 67%, т. пл. 138—139° (из сп.). К р-ру $(CH_3)_2SiCH_2MgCl$ (из 0,1 моля $(CH_3)_3SiCl$) в 50 *мл* эфира прибавляют по каплям 0,05 моля I в 50 *мл* эфира, перемешивают при ~20° до исчезновения коричневой окраски, кипятят 3 часа, выделен $(C_6H_5)_3$-$SnCH_2Si(CH_3)_3$, выход 62%, т. кип. 162—163/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5943, d_4^{25} 1,2369. Аналогично синтезированы (указан выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}): $(CH_3)_3SnCH_2Si(CH_3)_3$, 58,5, 165—166/760, 1,4569, 1,1244; $(C_6H_5)_2Sn(CH_2Si(CH_3)_3)_2$, 57, 138—140/1,5, 1,5425, 1,1404; $(CH_3)_2Sn(CH_2Si(CH_3)_3)_2$, 51, 146,5—147,5/65, 1,4644, 1,0559; *n*-$(CH_3)_3SiC_6H_4Sn(C_6H_5)_3$ (II) 71,5, т. пл. 132,5—133,5°; (*n*-$(CH_3)_3SiC_6H_4)_2Sn(C_6H_5)_2$ (III), 23,5, т. пл. 95—96°. В случае II и III (полученных из *n*-$(CH_3)_3$-SiC_6H_4MgBr) требуется кипячение 24 часа. Сообщение XXXII см. РЖХим, 1957, 60628.

Ф. Величко

4681. **Об эфирах силанолов и амидосульфокислот. Нибергалль** (Beitrag zur Kenntnis von Aminosulfonsäureestern von Silanolen. Niebergall Heinz), Chem. Ber., 1957, **90**, № 7, 1235—1240 (нем.)

Взаимодействием $(CH_3)_3SiCl$ (I) или $(C_2H_5)_3SiCl$ и Ag-солей сульфаминовой (II), N,N-диметилсульфаминовой, N,N-диэтилсульфаминовой или N-пропилсульфаминовой к-т получены следующие $R_3SiOSO_2NR'R''$ (III) (перечисляются R, R', R'', выход на R_3SiCl в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, т. разл. в °С): CH_3, $Si(CH_3)_3$, H, 94, 110—112/2,8, 50—51, 244; C_2H_5, $Si(C_2H_5)_3$, H, 97,5, 141—143,5/1,5, от —1 до +0,5, 190; CH_3, CH_3, CH_3, 91,5, 71/2, 7,3—8,1, 202; C_2H_5, CH_3, CH_3, 95,5, 101,5—103/1,5, от —51 до —50, 205; CH_3, C_2H_5, C_2H_5, 97,4, 76/1,8, от —10,5 до —9,8, 223; C_2H_5, C_2H_5, C_2H_5, 96,5, 108—109/1,8, < —78, 187; CH_3, C_3H_7, H, 95, 115/2, от —15,5 до —14,5, 215. III легко гидролизуются на воздухе, разлагаются водой с образованием силанола и амидокислоты, при нагревании разлагаются водой с образованием $(R_3Si)_2O$, SO_2, SO_3, NH_3 и аминов. К суспензии 49 *г* Ag-соли II в 40 *мл* CCl_4 за 60 мин. приливают р-р 24 *г* I в 80 *мл* CCl_4 и перемешивают 22 часа. Аналогично получены другие III (продолжительность перемешивания 30 мин. — 24 часа при ~ 20°). При взаимодействии $(CH_3)_3SiONa$ и $ClSO_2N(CH_3)_2$ образуются только $[(CH_3)_3Si]_2O$, NaCl и $NaSO_3N(CH_3)_2$.

В. Черкаев

4682. **Фенильные и *n*-триметилсилилфенильные соединения кремния, германия и олова. Мин, Гилман** (Phenyl and *p*-trimethylsilylphenyl compounds of silicon, germanium, and tin. Meen R. H., Gilman Henry), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 5, 564—565 (англ.)

Описан синтез $[n\text{-}(CH_3)_3SiC_6H_4]_{4-n}\,Si(C_6H_5)_n$ (I) ($n = 2, 3, 0$). К эфирному р-ру *n*-$(CH_3)_3SiC_6H_4Li$ (II) (из 0,1 моля *n*-$BrC_6H_4Si(CH_3)_3$, 0,26 моля Li и 240 *мл* эфира, выход 80%) добавляют р-р 35 ммолей $(C_6H_5)_2SiCl_2$ в 100 *мл* эфира (0—5°, 30 мин.), доводят т-ру смеси до 20—25° (30 мин.), гидролизуют разб. H_2SO_4 и из эфирного слоя выделяют I ($n = 2$), выход 86%, т. пл. 163,5—165° (из абс. сп.). Аналогично из II и $(C_6H_5)_3SiCl$ (1,2 : 1; 0—25°, 8 час.) получен I ($n = 3$), выход 83%, т. пл. 163—165° (из абс. сп.). Из продуктов р-ции II и $SiCl_4$ (6,3 : 1; 36°, 12 час.) выделен I ($n = 0$), выход 77%, т. пл. 355—357° (из абс. сп.-хлф.; 2 : 1). При

взаимодействии II с $GeCl_4$ (5,3 : 1; 110°; в толуоле, 12 час.) получен $[n\text{-}(CH_3)_3SiC_6H_4]_4Ge$ (III), выход 49%, т. пл. 351—354° (из бзл.-абс. сп.). При р-ции II с $SnCl_4$ (4,5 : 1; 12 час.) образуется $[n\text{-}(CH_3)_3SiC_6H_4]_4Sn$ (IV), выход 58%, т. пл. 343—345° (из абс. сп.-бзл.; 1 : 1, и петр. эф.). I ($n=0$), III и IV изоморфны, смеси их не обнаруживают депрессии т-ры плавления.

Г. Моцарев

4683. Образование кремнийорганических соединений. V. Термический распад $Si(CH_3)_4$ и $Si(C_2H_5)_4$. Фриц, Рабе (Bildung siliciumorganischer Verbindungen. V. Die thermische Zersetzung von $Si(CH_3)_4$ und $Si(C_2H_5)_4$. Fritz G., Raabe B.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **286**, № 3-4, 149—167 (нем.)

Изучен термич. распад $Si(CH_3)_4$ (I) и $Si(C_2H_5)_4$ (II) при 580—700° в замкнутом пространстве и в потоке. Из I образуются H_2, CH_4, SiH_4, C_2H_4, C_2H_6, метилсиланы, напр., $(CH_3)_3SiH$; высококипящие продукты частично кристаллизуются, содержат Si—C—Si-связи и преимущественно обладают циклич. строением. Выделены:

CH_3SiR, $Si(CH_3)_2$, $Si(CH_3)_2$ II R = CH_3, III R = H; $(CH_3)_2Si$, $Si(CH_3)$, $Si(CH_3)$, $Si(CH_3)_2$ IV

а) в-во $C_7H_{20}Si_2$, т. кип. 107°/640 *мм*, т. зам. —57°, которому приписано строение $(CH_3)_3SiCH_2SiH(CH_3)(C_2H_5)$; б) $C_9H_{24}Si_3$, содержащее смесь в-ва (II) с примесью в-ва (III), т. кип. 173—175°/100 *мм*; в) кристаллич. продукт $C_{11}H_{28}Si_4$, т. пл. 106—107°, которому на основании свойств и данных модели приписано бициклич. строение (IV). При распаде II образуется H_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6 и в-ва с Si—H-связью. Обсуждается возможный механизм распада I—II.

Я. Комиссаров

4684. Кремнийорганические соединения. VIII. Определение углерода и водорода в кремнийорганических соединениях. Кёрбль И., Комерс Р., Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 1, 222—229 (рез. нем.)

См. РЖХим, 1957, 44899.

4685. Полимеризация непредельных германийорганических соединений. Коршак В. В., Полякова А. М., Петров А. Д., Миронов В. Ф., Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 3, 436—438

Аллильные соединения Ge по способности к полимеризации мало отличаются от аналогичных Si-соединений. Исследованы следующие $R_n\,Ge(CH_2CR'=CH_2)_{4-n}$ (даны R, n, R′, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, 3, H (I), 101/764, 1,4333, 0,9952; C_2H_5, 3, H (II), 180/732, 1,4594, 1,0004; CH_3, 3, CH_3 (III), 121/733, 1,4416, 0,9908; CH_3, 2, H (IV), 146/737, 1,4645, 1,0337; CH_3, 1, H (V), 190/747, 1,4867, 1,0222. Под давл. 6 000 *ат* при 120° в присутствии перекиси *трет*-бутила I и II образуют маслообразные полимеры, IV и V — тримеры. III не полимеризуется. II более склонен к полимеризации, чем I. I—V образуют линейные сополимеры с метилметакрилатом (VI). Введение в макромолекулу VI звеньев алкенилгермания снижает вязкость полимера. Приведены графики зависимости η от конц-ии для VI и его сополимеров с I—III.

Ф. Величко

4686. Реакции триэтилгерманийгидрида с солями переходных элементов и с органическими галоидокислотами. Андерсон (Reactions of triethylgermanium hydride with salts of transitional elements and with organic haloacids. Anderson Herbert H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 326—328 (англ.)

При р-ции $(C_2H_5)_3GeH$ (I) с некоторыми солями переходных элементов происходит восстановление последних до низшей степени окисления или иногда до свободного металла. Восстановление имеет место только в том случае, если окислительный потенциал *E* для высшей степени окисления переходного элемента имеет значение —0,06 *в* или менее. С перфторкарбоновыми к-тами I образует эфиры, а более слабые галоидокислоты восстанавливает до свободных к-т. При р-ции I с $CuBr_2$, $HgBr_2$ и CBr_3COOH (кипячение 45—90 мин.) главным продуктом является $(C_2H_5)_3GeBr$ с выходом 90—98%, т. кип. 190,9°, $n^{20}D$ 1,4892, d_4^{20} 1,412. Побочными продуктами являются соответственно Cu_2Br_2, Hg и CH_3COOH. Из I и $KAuCl_4$, $HgCl_2$, Hg_2Cl_2, $TiCl_4$, $VOCl_3$, CrO_2Cl_2, $PdCl_2$, K_2PtCl_6 и CCl_3COOH получают $(C_2H_5)_3GeCl$ (II) с выходом 45—95%, т. кип. 175,9°, $n^{20}D$ 1,4643, d_4^{20} 1,175, соответственно образуются также KCl и Au, Hg и HCl, $TiCl_3$ и $TiCl_2$, $VOCl_2$ и VOCl, Cr_2O_3, Pd, KCl и Pt, CH_3COOH и $(C_2H_5)_3GeOCOCH_2Cl$ с т. кип. 228°. С HgJ_2 и CH_2JCOOH I образует $(C_2H_5)_3GeJ$ с выходом 99% и 94%, т. кип. 212,3°, $n^{20}D$ 1,528, d_4^{20} 1,608, и соответственно Hg_2J_2 и CH_3COOH. I с H_2SO_4 дает $[(C_2H_5)_3Ge]_2SO_4$ с выходом 70% и т. кип. 342° наряду с $[(C_2H_5)_3Ge]_2O$ (III) с т. кип. 252°. III получают также из I и $KMnO_4$ с выходом 28%; с $(CH_3COO)_2Hg$ I образует $(C_2H_5)_3GeOCOCH_3$ с выходом 60% и т. кип. 190,5° и выделяет Hg. С перфторкарбоновыми к-тами I образует соответственно: $(C_2H_5)_3GeOCOCF_3$, выход 95%, т. кип. 183°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,402, d_4^{20} 1,272; $(C_2H_5)_3GeOCOC_2F_5$, выход 99%, т. кип. 189,6°/760 *мм*, 115—116°/21 *мм*, $n^{20}D$ 1,3844, d_4^{20} 1,324; $(C_2H_5)_3GeOCOC_3F_7$-*н*, выход 97%, т. кип. 201°/760 *мм*, 124—125°/66 *мм*, $n^{20}D$ 1,3780, d_4^{20} 1,383. Для получения I добавляют 76 *г* II 30 мин. к 15 *г* $LiAlH_4$ в 500 *мл* сухого эфира и кипятят 2 часа. Разбавляют водой и добавляют 300 *мл* 3 *М* H_2SO_4. Выход I 79%, т. кип. 124,7°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4382, d_4^{20} 1,009.

С. Иоффе

4687. Реакции трифенилгермиллития, трифенилгермилкалия и трифенилгермана с некоторыми олефинами. Гилман, Героу (The reactions of triphenylgermyllithium, triphenylgermylpotassium and triphenylgermane with some olefins. Gilman Henry, Gerow Clare W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 342—345 (англ.)

Исследованы р-ции $(C_6H_5)_3GeLi$ (I) и $(C_6H_5)_3GeK$ (II) с некоторыми олефинами. Установлено, что I и II присоединяются к $(C_6H_5)_2C=CH_2$ (III) с образованием $(C_6H_5)_2CHCH_2Ge(C_6H_5)_3$ (IV). I и II не присоединяются к *транс*-стильбену. I не присоединяется к октену-1 и циклогексену. При р-ции I с октадеценом-1 (V) получают трифенил-*н*-октадецилгерман (VI). С бензальацетофеноном (VII) I образует $(C_6H_5)_3GeCH(C_6H_5)$-$CH_2COC_6H_5$ (VIII). $(C_6H_5)_3GeH$ (IX) в присутствии $(C_6H_5CO)_2O_2$ (X) присоединяется к V с образованием VI и к $(C_6H_5)_3GeCH_2CH=CH_2$ (XI) с образованием $[(C_6H_5)_3GeCH_2]_2CH_2$ (XII). К эфирной суспензии II в эфире (из 0,0082 моля $[(C_6H_5)_3Ge—]_2$ (XIII) и 0,026 *г* K) добавляют 0,0165 моля III в 30 *мл* эфира. Перемешивают 19 час. и гидролизуют 100 *мл* воды. Выход IV 15%, т. пл. 96—97°, выход $[(C_6H_5)_3Ge—]_2O$ (XIV) 12%, т. пл. 183—185°. К р-ру I в $(CH_3OCH_2—)_2$ (XV) (из 0,016 моля XIII и 0,14 *г-атома* Li) добавляют 0,032 моля III в 20 *мл* XV, через 24 часа гидролизуют водой. Выход IV 14,8%, выход XIV 8%. К 0,02 моля V в 25 *мл* XV добавляют р-р I в XV (из 0,02 моля $(C_6H_5)_4Ge$ (XVI)). Через 17 час. гидролизуют насыщ. р-ром NH_4Cl выход VI 27,3%, т. пл. 76—77° (препарат не дает депрессии при плавлении смешанной пробы с образцом VI (т. пл. 79,5—80,5°), полученным с выходом 30% из $(C_6H_5)_3GeCl$ (XVII) и *н*-$C_{18}H_{37}MgBr$), выход трифенилгерманола 15,6%, т. пл. 132,5—134,5°. I (из 7,62 *г* XVI) добавляют к 0,02 моля VII в 25 *мл* XV. Через 12 час. разлагают NH_4Cl. Выход VIII 26,4%, т. пл. 119—120°. Нагревают р-р 0,09 моля IX, 0,01 моля V и 0,0013 моля X в 40 *мл* *н*-гептана 17,5 часа при 85°. Выход VI 67%, выход XIV 18%. Кипятят 18,5 часа 0,09 моля IX с 0,016 моля XI в присутствии 0,0013 моля X в 30 *мл* *н*-гексана. Выход XII 86,5%, т. пл. 135—135,5° (из бзл.-сп.). Из $(C_6H_5)_2CHNa$ и $(C_6H_5)_3GeCH_2Cl$ (XVIII)

с выходом 9% получают **IV**, идентичный с полученным из **II** и **III**. Для получения **XVIII** к 0,309 моля C_6H_5MgBr в 260 *мл* эфира добавляют 0,09 моля $CH_2ClGeCl_3$ в равном объеме эфира. Выход **XVIII** 76%, т. пл. 117,5—118,5°. К 0,147 моля **XVII** в 100 *мл* эфира добавляют за 1,5 часа 0,212 моля $CH_2{=}CHCH_2MgBr$ в 200 *мл* эфира. Оставляют на 12 час. при ~ 20°, отгоняют эфир и нагревают остаток 48 час. при 100°. Разлагают 100 *мл* 6 н. HCl. Выход **XI** 59%, т. пл. 90—91° (из сп.). С. Иоффе

4688. Синтез некоторых винилоловянных соединений при помощи хлористого винилмагния. Розенберг, Гиббонс, Рамсден (The preparation of some vinyltin compounds with vinylmagnesium chloride. Rosenberg Sanders D., Gibbons Ambrose J., Jr, Ramsden Hugh E.) J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 9, 2137—2138 (англ.)

Реакцией Гриньяра (кипячение 3—5 час.) с эквивалентным кол-вом или небольшим избытком RMgCl (**I**) (здесь и далее $R = CH_2{=}CH$) в тетрагидрофуране-пентане синтезированы следующие соединения (указаны исходное в-во, продукт р-ции, его выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}): $SnCl_4$, R_4Sn, 82, 55—57/17, 1,4993, 1,267; $(C_4H_9)_2SnCl_2$, $(C_4H_9)_2SnR_2$ (**II**), 89, 78—80/2, 1,4824, 1,127; $(CH_3)_2SnCl_2$, $(CH_3)_2SnR_2$, —, 120—121/760, 1,4720, 1,284; $(C_6H_5)_2SnCl_2$, $(C_6H_5)_2SnR_2$, —, 153—154/5, 1,5949, 1,3195; $[(C_4H_9)_3Sn]_2O$, $(C_4H_9)_3SnR$, 85, 114/3, 1,4761, 1,085; $(C_6H_5)_3SnCl$, $(C_6H_5)_3SnR$, 79, т. пл. 39—40°, —, —; $C_4H_9SnCl_3$, $C_4H_9SnCl_2R$, 53,5, 99—101/3, 1,5254, 1,533, т. пл. 27—28°; $(C_4H_9)_2SnCl_2$, $(C_4H_9)_2RSnCl$, —, 112—114/4, 1,4987 (20°), 1,266 (20°); $C_4H_9SnCl_3$, *н*-$C_4H_9SnR_2Cl$, 50, 82—84/3, 1,4970, 1,370, в последнем случае кипячение длилось 1 час. **II** получено также взаимодействием **I** с $(C_4H_9)_2SnO$ (**III**), выход 58%. В р-циях нуклеофильного замещения в-ва типа **III** напоминают в-ва со связью Si или Sn с галоидом или ROOC-группами. Описано получение **I**. Ф. Величко

4689. Циклопентадиенильные и родственные им оловоорганические соединения. Гилман, Джист (Organotin compounds: cyclopentadienyl and related derivatives. Gilman Henry, Gist Lewis A., Jr), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 3, 250—255 (англ.)

Синтезированные р-цией Гриньяра $(C_5H_5)_n$-$Sn(C_6H_5)_{4-n}$ (**Iа—г**) ($n = 1—4$) по своим свойствам (нестойкость при хранении, легкая окисляемость, в случае **Iг** — пирофорность) более сходны с циклопентадиенильными производными щел. металлов, чем с ферроценом. В отличие от трифенил-2-фурилолова **I** легко вступают в р-цию диенового синтеза с малеиновым ангидридом (**II**), диэтиловым эфиром (ДЭЭ) малеиновой к-ты (**III**) и ДЭЭ ацетилендикарбоновой к-ты (**IV**). К р-ру 0,1 моля бромистого циклопентадиенилмагния (**V**) в 105 *мл* смеси C_6H_6 с эфиром (т. кип. 60°) быстро прибавляют 0,05 моля $(C_6H_5)_3SnCl$ в 200 *мл* эфира, кипятят 4 часа, упаривают, дважды размешивают с 200 *мл* C_6H_6-петр. эфир (1 : 1), после упаривания горячего фильтрата выделяют **Iа**, выход 71,5, т. пл. 130—131° (из петр. эф.). Аналогично синтезированы (время кипячения в часах, продукт р-ции, выход в %, т. пл. в °C): 48, **Iб**, 70, 105—106; 16, **Iв**, 40, 64—65; 24, **Iг**, 41,5, 71—73. Строение **I** подтверждено ИК-спектрами. В спирте **Iа** уже на холоду почти нацело гидролизуется до $(C_6H_5)_3SnOH$. При взаимодействии **Iа** с *н*-C_4H_9Li в эфире-C_6H_6 при ~ 20° получен с выходом 46,5% $(C_6H_5)_4Sn$. При действии Br_2, в CCl_4 на **Iа** образуется $(C_6H_5)_3SnBr$, выход 60,5%. Кипячением 1 час эквимолярных кол-в **Iа** и **II** в C_6H_6 с последующей отгонкой C_6H_6, промыванием остатка петр. эфиром синтезирован ангидрид 7-(трифенилстаннил)-бицикло-[2,2,1]-гептен-5-дикарбоновой-2,3 к-ты, выход 59%, т. пл. 144—145°. Аналогично из **Iа** и **III** получен ДЭЭ 7-(трифенилстаннил)-бицикло- [2,2,1]-гептен-5-дикарбоновой-2,3 к-ты, выход 49,9%, т. пл. 109,5—111° (из эф.). Из **Iа** и **IV** синтезирован ДЭЭ 7-(трифенилстаннил)-бицикло-[2,2,1]-гептадиен-2,5-дикарбоновой-2,3 к-ты, выход 44,5%, т. пл. 107—108° (из эф.). Для сравнения с **I** р-цией Гриньяра (кипячение 24—48 час.) получены трифенил-1-инденилолово (**VI**) (выход 45,5%, т. пл. 129—130°) и дифенилди-1-инденилолово (**VII**) (выход 29,9%, т. пл. 108—110°). **VI** и **VII** в условиях гидролиза **I** не изменяются. Приведены данные о р-ции **V** с кетоном Михлера при разных конц-иях реагентов. Ф. В.

4690. Окислительное хлорфосфинирование хлорзамещенных олефинов. Соборовский Л. З., Зиновьев Ю. М., Мулер Л. И., Докл. АН СССР, 1956, 109, № 1, 98—100

При окислительном хлорфосфинировании $CH_2{=}CHCl$ образуется смесь изомерных $CH_2ClCHClP(O)Cl_2$ (**I**) и $CHCl_2CH_2P(O)Cl_2$ (**II**), выделить которые в чистом виде не удалось. Наличие изомеров доказано рядом хим. превращений. Из **I—II** обработкой ROH (R здесь и далее *н*-C_4H_9) получена смесь изомерных $CH_2ClCHClP(O)$-$(OR)_2$ (**III**) и $CHCl_2CH_2P(O)(OR)_2$ (**IV**). Действием избытка триэтиламина на смесь **III—IV** выделен $CHCl{=}CHPO(OR)_2$ (**V**), образовавшийся из **IV**; при этом остаются без изменений выделенный **III**, строение которого подтверждено деталоидированием Zn в $CH_2{=}CHP(O)(OR)_2$ (**VI**). Хлорфосфинирование $CH_2ClCH{=}CH_2$ (**VII**) приводит к $CH_2ClCHClCH_2POCl_2$ (**VIII**), строение которого доказано его хим. свойствами. Из **VIII** и спирта получен $CH_2ClCHClCH_2PO(OC_2H_5)_2$ (**IX**). Обработкой Zn **IX** превращен в $CH_2{=}CHCH_2PO$-$(OC_2H_5)_2$ (**X**), идентичный продукт р-ции $(C_2H_5O)_3P$ с $CH_2{=}CHCH_2Br$ по Арбузову. Образование из **VII** хлорангидрида, изомерного **VIII**, осталось не доказанным. Из **VIII** получены метиловый (**XI**) и аллиловый (**XII**) эфиры дихлорпропанфосфиновой к-ты, а также свободная к-та (т. пл. 67—68°). Приводится в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: смесь **I-II**, 68, 208—210/750, 1,4998, 1,6376; **III**, —, 143—145/3, 1,4492, 1,1548; смесь **III** и **IV**, 74, 134—136/3, 1,4510, 1,1583; **V**, —, 119—120/4, 1,4502, 1,0712; **VI**, —, 101—102/1,5, 1,4300, 0,9757; **VIII**, 79, 104—107/3, 1,5073, 1,5891; **IX**, 89, 116—118/3, 1,4570, 1,2457; **X**, 17, 90—91/12, 1,4312, 1,0380; **XI**, 74, 110,5—111,5/3, 1,4685, 1,3537; **XII**, 7, 137—140/2, 1,4709, 1,2810. Ю. Зиновьев

4691. О реакционной способности щелочных солей кислых эфиров алкилтиофосфиновых кислот. Реакции алкилирования и ацилирования. Кабачник М. И., Мастрюкова Т. А., Курочкин Н. И., Родионова Н. П., Попов Е. М., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 8, 2228—2233

Подобно в-вам типа $(RO)_2P(S)ONa$ (РЖХим, 1956, 35930, 71764) $RP(S)(OC_2H_5)ONa$ (**Iа—г**) (здесь и далее **а** $R = CH_3$, **б** $R = C_2H_5$, **в** $R = C_3H_7$, **г** $R = C_4H_9$) реагируют с алкилирующими агентами с образованием S-алкилпроизводных $RP(O)(SR')OC_2H_5$ (**II**) и с ацилирующими агентами в сторону O-производных $RP(S)$-$(OCOR')OC_2H_5$ (**III**). Исходные **I** получены нейтр-цией $RP(S)(OC_2H_5)OH$, очищ. перегонкой в вакууме. Т-ра плавления **Iа** 216—218° (из петр. эф.), **Iб** 185—186° (из петр. эф.), **Iв** 197—199°, **Iг** 169—171°. Р-р 6,4 *г* **Iа** в спирте и 11,5 *г* C_2H_5Br нагревают ~ 3 час. и выделяют **II**. Получены следующие **II** ($R' = C_2H_5$) (указаны значения R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): **а**, 59, 87—88/7, 1,4768, 1,0951; **б**, 89, 93,5—94,5/7, 1,4729, 1,0658; **в**, 74, 100—101,5/8, 1,4721, 1,0447; **г**, 81, 82,5—84/1, 1,4730, 1,0268. Аналогично из **Iа** и $ClCH_2OCH_3$ в эфире получен **IIа** ($R' = CH_2OCH_3$), выход 40%, т. кип. 117,5—120°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4778, d_4^{20} 1,1538. Строение **II** подтверждено ИК-спектрами (приведены кривые) и их синтезом изомеризацией $RP(S)(OC_2H_5)_2$. К взвеси 6 *г* **Iб** в 25 *мл* эфира прибавляют по каплям 5,5 *г* CH_3COCl, смесь нагревают 3 часа, получено 5,1 *г* **IIIб** ($R' = CH_3$) (т. кип.

68—69°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4701, d_4^{20} 1,1232), строение которых подтверждено ИК-спектром. Я. Комиссаров

4692. Фосфорорганические соединения с активной метиленовой группой. II. Эфиры 2-пиридилметилфосфиновой $(RO)_2P(O)CH_2(2\text{-}C_5H_4N)$ и 2-пиридилметилтиофосфиновой кислот $(RO)_2P(C)CH_2(2\text{-}C_5H_4N)$. Марушевская-Вечёрковская, Михальский, Сковронская (Związki fosforoorganiczne z czynną grupą metylenową II. Estry kwasu 2-pirydylometylofosfonowego $(RO)_2P(O)CH_2(2\text{-}C_5H_4N)$ i 2-pirydylometylotionofosfonowego $(RO)_2P(S)CH_2(2\text{-}C_5H_4N)$. Maruszewska-Wieczorkowska Elżbieta, Michalski Jan, Skowrońska Aleksandra), Roczn. Chem., 1956, 30, № 4, 1197—1205 (польск.; рез. англ.)

$(RO)_2P(X)CH_2C_5H_4N$ (I) (X = O или S) синтезированы конденсацией хлористого 2-пиколила с $(RO)_2PONa$ или с $(RO)_3P$ в нейтр. среде или же с $(RO)_2PSNa$. **I** (X = O) — высококипящие жидкости, легко растворимые в воде и в органич. р-рителях. При действии HCl (к-ты) эфиры омыляются с образованием внутренней бетаиноподобной соли. **I** (X = O) реагирует с Na и еще энергичнее с K и затем с R′Br с образованием $(C_2H_5O)_2P(O)CH(C_5H_4N)R'$ (**II**). Получены **I**, очищенные перекристаллизацией из спирта (указаны R, X, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}, т. пл. пикрата в °C): H, O (разл.), —, —, —; CH_3, O, 96—97/0,2, 1,5118, 1,2249, 133—134; C_2H_5, O, 112—113/0,2, 1,4947, 1,1426, 110—111; *н*-C_3H_7, O, 134—125/0,6, 1,4860, 1,0818, 120—121; *изо*-C_3H_7, O, 120—121/0,7, 1,4810, 1,0742, 135—136; *н*-C_4H_9, O, 147—148/0,5, 1,4818, 1,0571, 122—123; C_2H_5, S, 88—89/0,01, 1,5302, 1,1421, 120—121. Получены следующие **II**, перекристаллизованные из водн. спирта (указан R′, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}, т. пл. пикрата в °C): *н*-C_4H_9, 76, 105—106/0,02, 1,4860, 1,0621, 105—106; C_2H_5, 50, 95—96/0,02, 1,4902, 1,0908, 97—98. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 3795. J. Wolf

4693. Об эфирах метафосфористой кислоты. Шварц, Гёйлен (Über Ester der metaphosphorigen Säure. Schwarz Robert, Geulen Hans), Chem. Ber., 1957, 90, № 6, 952—956 (нем.)

Реакцией $ROPCl_2$ (**Ia—б**) (здесь и далее **а** R = C_4H_9, **б** R = *изо*-C_5H_{11}) с Ag_2O, PbO и Cu_2O в N_2 в C_6H_6 получены $(ROP{=}O)_n$ (**IIа—б**). Для **IIа** найдено $n = 4$ и предложено циклич. строение. **II** образуют комплексы с Cu_2Cl_2. При мягком гидролизе и алкоголизе рвется P—O—P-связь, а не P—O—R-связь, в отличие от эфиров кремневых к-т. К 0,3 моля **Ia** в 100 *мл* C_6H_6 добавляют по каплям суспензию 0,315 моля Ag_2O в 120 *мл* C_6H_6 при < 30°, через сутки из фильтрата удаляют р-ритель в вакууме, под конец при 100°/0,01 *мм*. **IIа** получен кипячением с PbO 1 час в ксилоле. Суспензию 0,5 моля Cu_2O в 100 *мл* C_6H_6 добавляют постепенно к 0,5 моля **Ia** в 150 *мл* C_6H_6 при < 35°, комплекс **IIа** с Cu_2Cl_2 — светло-бурая очень вязкая жидкость, растворимая в $HCON(CH_3)_2$. Аналогично получен **IIб**. При растворении 10 *г* **IIа**·Cu_2Cl_2 в 250 *мл* абс. CH_3OH выпадает осадок Cu_2Cl_2. Сделано предположение об образовании при алкоголизе эфиров типа $(RO)_3P$, $(RO)_2POH$ и $ROP(OH)_2$. Р-р 0,1 моля **IIб**·Cu_2Cl_2 в 200 *мл* диоксана добавляют р-р 2,0 *г* 0,1 н. HCl в 20 *мл* диоксана, осадок Cu_2Cl_2 отделяют, р-ритель удаляют (100°/0,5 *мм*), остаток — *изо*-$C_5H_{11}OP(OH)_2$. В. Гиляров

4694. Эфиры N-фосфорной кислоты, трихлориминоуксусной кислоты и эфиры триоксифосфазотрихлорацетила. II. Кирсанов А. В., Деркач Г. И., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 4, 1080—1083

Описано получение кристаллич. $CCl_3CON{=}P(OAr)_3$, (**Ia—б**) (здесь и далее **а** Ar = α-нафтил, **б** Ar = α-$C_{10}H_6Cl$-4) и $CCl_3C(OAr){=}NPO(OAr)_2$ (**IIа—б**), строение которых подтверждено рядом превращений. К 45 *мг-атома* Na и 45 ммоля α-нафтола в 70 *мл* эфира при перемешивании медленно приливают 15 ммоля $CCl_3CON{=}PCl_3$ (**III**) в 50 *мл* эфира, смесь нагревают и выделяют **Ia**, выход 77,5%, т. пл. 114—116° (из петр. эф.). К охлажд. р-ру 0,06 моля α-$C_{10}H_7ONa$ в 60 *мл* эфира при перемешивании медленно добавляют 0,02 моля $CCl_3CCl{=}NPOCl_2$ (**IV**) в 50 *мл* эфира, промывают при 0° 70 *мл* 1 н. NaOH, из эфирного р-ра выделен **IIа**, выход 37,1%, т. пл. 60—64°. К р-ру 0,04 моля α-$C_{10}H_7ONa$ в 45 *мл* эфира при перемешивании добавляют за 10—15 мин. р-р 0,02 моля $CCl_3CONHPOCl_2$ в 40 *мл* эфира и кипятят 10 мин. Выход $CCl_3CONHPO(Ar)_2$ (**Va**) 66,8%, т. пл. 139—141° (из сп.), 1 ммоль **Ia**, 30 *мл* спирта и 2 *мл* 1 н. NaOH кипятят 50—60 мин., выход **Va** 60,9%. В тех же условиях при гидролизе **IIа** выход **Va** 36,3%. К 0,03 моля хлорнафтолята (из 4-хлорнафтола-1 (**VI**)) и спирт. р-ра C_2H_5ONa постепенно добавляют р-р 0,01 моля **III** в 45 *мл* эфира, получен **Iб**, выход 49,8%, т. пл. 124—125° (из петр. эф.), и ~ 2 *г* (**Vб**), т. пл. 180—182°. К 0,03 моля **VI** добавляют (10—15 мин.) р-р 0,01 моля **IV** в 40 *мл* эфира, получен **IIб**, выход 62,1%, т. пл. 36—45°. При кипячении (~ 5 мин.) 1 ммоля **Iб** с 10 *мл* спирта получают **Vб**, выход 71%. При нагревании 1 ммоля **IIб** с 10 *мл* спирта выход **Vб** 74,5%. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 77154. М. Энглин

4695. Эфирооксимы кислот пятивалентного фосфора. Аллен (Phosphorus (V) acid esters of oximes. Allen J. Forrest), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3071—3073 (англ.)

α-Галоидонитропарафины $RR'XCNO_2$ (**Ia—в**) (**а** R = R′ = CH_3, X = Br; **б** R = CH_3, R′ = X = Cl; **в** R = R′ = X = Cl) реагируют с $(C_2H_5O)_3P$ (**II**) с образованием $RR'C{=}NOP(O)(OC_2H_5)_2$ (**IIIа—в**) (**а** R = R′ = CH_3; **б** R = CH_3, R′ = Cl; **в** R = R′ = Cl), $(C_2H_5O)_3PO$ (**IV**) и C_2H_5X (**V**). **Ia** с $(C_2H_5O)_2P(OC_6H_5)$ (**VI**) дает $(CH_3)_2C{=}NOP(O)(OC_2H_5)(OC_6H_5)$ (**VII**). Р-ция аналогична описанной ранее (РЖХим, 1956, 12955) и, возможно, включает восстановление **I** до нитрозосоединения ($(CH_3)_2CCl(NO)$ (**VIII**) с **II** образует **IIIа**). Строение **III** доказано синтезом из оксимов и $(C_2H_5O)_2POCl$ (**IX**) и ИК-спектрами. Р-ция **I** и **II** облегчается с накоплением атомов галоида. $CH_3CHClNO_2$ с **II** не реагирует. 1 моль **II** добавляют при размешивании к 0,5 моля **Ia** при 55—60° и нагревают 30 мин. при 75—85°, выходы **V**, **IIIа** и **IV** 94, 64 и 108%; **IIIа**, т. кип. 95—98,5°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4359, d_4^{35} 1,0949. 0,5 моля **II** добавляют к р-ру 0,5 моля **VIII** в 200 *мл* CCl_4 при 0°, выход **IIIа** 51%. 0,2 моля **IX** добавляют при 15—17° к р-ру 0,2 моля ацетоксима и 0,3 моля NaOH в 100 *мл* воды, выход **IIIа** 33,5%, 0,5 моля **II** добавляют к 0,25 моля **Iб** при 25—40°, выход **IIIб** 73%, т. кип. 103°/0,3 *мм*, $n^{35}D$ 1,4408. 1 моль **II** добавляют при 25° к 0,5 моля **Iв** в 300 *мл* CCl_4, выход **IIIв** 63%, т. кип. 80—85°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4518; выделены также фракции, содержащие **IX**. 0,31 моля **VI** добавляют к 0,115 моля **Ia** при 15—28°, выход $C_6H_5OP(O)(OC_2H_5)_2$ 82%; выход **VII** 27%, т. кип. 140°/0,5 *мм*, $n^{35}D$ 1,5082. К смеси 0,16 моля $C_6H_5CH{=}NOH$, 0,16 моля C_5H_5N добавляют 0,16 моля **IX**, после удаления летучих продуктов получен неочищ. **III** (R = C_6H_5, R′ = H), выход 88%. При нагревании **IIIа** до 175° наблюдается р-ция, но выделить продукт бекмановской перегруппировки не удалось. При гидролизе **IIIа** (кипячение с 5%-ной HCl) образуется ацетон. В. Гиляров

4696. Арсоносилоксаны. Кэри, Фриш (Arsonosiloxanes. Kary Roland M., Frisch Kurt C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 9, 2140—2142 (англ.)

Описан синтез $RAsO(OSiR_n\,Cl_{3-n})_2$, где R = CH_3 и $n = 2$ (**I**), $n = 1$ (**II**); R = C_6H_5 и $n = 2$ (**III**) $n = 1$ (**IV**), $n = 3$ (**V**). К суспензии 0,5 моля

$CH_3AsO(OH)_2$ (VI) в 400 *мл* C_6H_6 добавляют при 10—15° 1 моль $(CH_3)_2SiCl_2$, смесь кипятят 24 часа, из продуктов р-ции выделен I в виде желтого масла, выход 68%. Аналогично из 0,5 моля VI и 1 моля CH_3SiCl_3 получен II, резиноподобное в-во, выход 84%. Так же из 0,1 моля $C_6H_5AsO(OH)_2$ (VII) и 0,2 моля $(C_6H_5)_2SiCl_2$ синтезирован III, аморфное в-во, выход 80%; из 0,1 моля VII и 0,2 моля $C_6H_5SiCl_3$ — IV, аморфное в-во, выход 78,2%. К смеси 0,1 моля VII, 400 *мл* C_6H_6 и 0,2 моля C_5H_5N добавляют р-р 0,2 моля $(C_6H_5)_3SiCl$ в 400 *мл* C_6H_6, кипятят 24 часа (80—82°), выделен V, воскоподобное в-во, выход 92,6%. При гидролизе I—IV образуются соответствующие арсоносилоксаны с Si—O—As-связями. Р-р 10 *г* I в 100 *мл* CCl_4 добавляют (40—50°, 25—35 мин.) в смесь 100 *мл* CCl_4 и 300 *мл* воды, из органич. слоя выделено 3,6 *г* полиметиларсондиметилсилоксана, $C_{25}H_{75}O_{14}Si_{12}As$ (VIII), резинообразное полупрозрачное в-во. Аналогично при обработке 109 *г* II кипящей водой 1 час получено 45 *г* полиметиларсонметилсилоксана, белый твердый порошок. Гидролиз III и IV в C_6H_5Cl или C_6H_5Br осуществляют при помощи воды. Приведены ИК-спектры I, VIII и полидиметилсилоксана. Арсоносилоксаны, в отличие от полиметилсилоксанов, обладают пестицидным действием. Г. Моцарев

4697. Реакции окиси этилена с хлоридами сурьмы. Баллун, Карабинос (Reaction of ethylene oxide with antimony chlorides. Ballun A. T., Karabinos J. V.), Trans. Illinois State Acad. Sci., 1956 (1957), 49, 77—79 (англ.)

При р-ции $SbCl_5$ с окисью этилена (I) получают диоксан (II), этиленхлоргидрин (III) и дихлорэтан (IV) наряду с SbOCl (V). В смолистом остатке содержится $ClCH_2CH_2OSbCl_2$ (VI), который выделить в чистом виде не удалось. При р-ции I с $SbCl_3$ также получают II, III и IV и в остатке $(ClCH_2CH_2O)SbCl$, который выделить не удалось. В 0,86 моля $SbCl_5$ при т-ре 75—100° пропускают 5,68 моля I 7 час., причем т-ра поднимается до 180—200°, выделяются HCl, отгоняются 160 *мл* летучих продуктов при 80—130° и сублимируется 10 *г* V. Выход II 23,2%, III 12,9%, IV 2,2%. Пропускают 5.68 моля I в 0,915 моля $SbCl_3$ 8 час., выделение HCl не происходит и V не сублимируется. Получают 195 *мл* дистиллята с т. кип. 80—130°. При разгонке получают II с выходом 38,3%, III 13,1% и IV 8%. Предложены возможные ур-ния р-ции. С. Иоффе

4698. Окрашенные висмуттрибензилы. Бер, Цохе (Über farbige Wismuttribenzyle. Bähr Gerhard, Zoche Günter), Chem. Ber., 1957, 90, № 6, 1176—1178 (нем.)

Синтезированы $(o\text{-}RC_6H_4CH_2)_3Bi$ (I R = H, II R = Cl, III R = Br), окрашенные в желто-оранжевые тона, разлагаются в присутствии O_2 и на свету, что указывает на некоторые особенности C—Bi-связи в этих в-вах (ср. РЖХим, 1956, 3948). К охлаж. до —20° р-ру 0,16 моля $BiCl_3$ в 300 *мл* эфира медленно добавляют при перемешивании в атмосфере N_2 охлажд. р-р $C_6H_5CH_2MgCl$ (из 0,5 моля $C_6H_5CH_2Cl$ и 15 *г* Mg) в 300—400 *мл* эфира, кипятят 15 мин., разлагают при 0° миним. кол-вом воды, к эфирному р-ру добавляют 0,5 *л* воды, отгоняют в токе N_2 при < 30 *мм* ~ 250 *мл* воды, осадок I измельчают под водой, выход I 21%, т. пл. 64,5—65,5° (из сп.), разлагается при 150°. Аналогично из 40 *г* $o\text{-}ClC_6H_4CH_2Br$, 7 *г* Mg, 19,5 *г* $BiCl_3$ в 200 *мл* эфира получен II (после разложения водой остаток обрабатывают теплым C_6H_6), выход 56%, т. пл. 54° (из *изо*-C_3H_7OH), из $o\text{-}BrC_6H_4CH_2Br$ получен III, выход 55%, т. пл. 83—84° (из *н*-C_4H_9OH), разлагается при 170—180° (в атмосфере N_2). Т. Амбруш

4699. Трициклопентадиенилвисмут. Фишер, Шрейнер (Wismut-tri-cyclopentadienyl. Fischer E. O., Schreiner S.), Angew. Chem., 1957, 69, № 6, 205—206 (нем.)

При р-ции $BiCl_3$ с NaC_5H_5 в среде тетрагидрофурана на холоду с последующей кристаллизацией в очень мягких условиях из петр. эфира получают оранжево-красный $Bi(C_5H_5)_3$ (I). Очень чувствителен к окислению, мономерен, растворим в C_6H_6, эфире, петр. эфире. При ~ 20° I необратимо превращается в черную модификацию, которая нерастворима и постепенно полимеризуется. Обе формы диамагнитны и разлагаются водой при ~ 20° с отщеплением C_5H_6. При сублимации в высоком вакууме при ~ 75° I разлагается с образованием зеркала Bi. Имеется указание на доступность кармино-красного $Sb(C_5H_5)_3$ и черного $As(C_5H_5)_3$, имеющих бóльшую чем I склонность к полимеризации. С. Иоффе

4700. Легко протекающий гидролиз трифторметильной группы в присутствии основания. Некоторые трифторметилированные индолы. Борнстейн, Лион, Салливан, Беннетт (Facile hydrolysis of the trifluoromethyl group in the presence of base. Some trifluoromethylated indoles. Bornstein Joseph, Leone Stephen A., Sullivan William F., Bennett O., Francis), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 7, 1745—1748 (англ.)

CF_3-группа в этиловых эфирах (ЭЭ) 4-трифторметил-(I-к-та) и 6-трифторметил-2-индолилкарбоновой к-ты (II — к-та) легко омыляется в группу COOH. Для получения I и II восстанавливают *м*-$CF_3C_6H_4N_2Cl$ до *м*-$CF_3C_6H_4NHNH_2$ (III), который с $CH_3COCOOH$ (IV) образует $CH_3C(COOH){=}NNHC_6H_4CF_3$-*м* (V); ЭЭ V в присутствии $ZnCl_2$ циклизуется по Фишеру в смесь ЭЭ I и II. Нагревание I и II или их ЭЭ с р-ром NaOH приводит к индолилдикарбоновой-2,4 (VI) и -2,6 (VII) к-там. Декарбоксилировать I и II не удалось. В ИК-спектрах ЭЭ I и II обнаружены колебания в области 3300—3350 $см^{-1}$, указывающие на внутримолекулярную водородную связь. К диазораствору из 0,4 моля *м*-$NH_2C_6H_4CF_3$ (VIII) добавляют за 3 часа 0,89 моля $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 200 *мл* конц. HCl, перемешивают 1 час, осадок разлагают 700 *мл* 25%-ного водн. р-ра NaOH, экстрагируют бензолом III. выход 65%, т. кип. 80—83°/9 *мм*, $n^{24}D$ 1,5052, d_{20}^{20} 1,348. К бензольному экстракту III медленно добавляют 0,42 моля IV, выход V 83%, т. пл. 193—194° (из 80%-ного сп.). Пропускают в кипящий р-р 0,325 моля V в 550 *мл* абс. спирта 3 часа ток HCl, выливают на лед и получают ЭЭ V, выход 98%, т. пл. 108,6—109,6° (из сп.). CF_3-группа в V и VIII не гидролизуется. 40 ммоля ЭЭ V смешивают с 0,85 моля $ZnCl_2$ и перемешивают 5 мин. с 135 *мл* лед. CH_3COOH и 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, кипятят 20 мин., выливают на лед, через 12 час. отделяют 8 *г* смеси ЭЭ I и II, которые растворяют в 50 *мл* горячего спирта, после добавления 12 *мл* воды и охлаждения через 1 час выделен ЭЭ II, выход 5,8%, т. пл. 163—164°; из маточного р-ра через 12 час. выделен ЭЭ I, выход 9,7%, т. пл. 148—149°. При осторожном гидролизе 1,56 ммоля ЭЭ II 5 *мл* 50%-ного водн. CH_3OH и 5 *мл* 10%-ного водн. р-ра NaOH получают II, выход 60%, т. пл. 165—165,8° (из водн. сп.). В тех же условиях из 0,78 ммоля ЭЭ I получен I, выход 85%, т. пл. 219,4—220,4°. 0,39 ммоля ЭЭ II или эквимолярное кол-во II нагревают с 10 *мл* водн. р-ра 10 н. NaOH при 80—90° 4 часа и получают VII, не плавящуюся до 330°. Из I или его ЭЭ в тех же условиях получен VI, выход 94%, т. пл. 299—300°. Этерификацией VI или VII спиртом в присутствии HCl или диазоэтаном получены ЭЭ VI, т. пл. 143,4—144,2°, и ЭЭ VII, т. пл. 131—132°. С. Иоффе

4701. Металлоорганические реакции ω-фторалкилгалогенидов. II. Реакции ω-фторалкилмагнийхлоридов. Хауэлл, Котт, Паттисон (Organometal-

lic reactions of ω-fluoroalkyl halides. II. Reactions of ω-fluoroalkylmagnesium chlorides. Howell W. C., Cott W. J., Pattison F. L. M.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 3, 255—259 (англ.)

Описаны р-ции $F(CH_2)_nMgCl$ (**I**) ($n = 6$—10) с $ClCOOC_2H_5$ (**II**), CH_3COCl (**III**), $C_5H_{11}COCl$ (**IV**), $F(CH_2)_5COCl$ (**V**), $F(CH_2)_6COCl$ (**VI**), $(CH_3CO)_2O$ (**VII**), $[F(CH_2)_5CO]_2O$ (**VIII**), $(CH_2)_2O$ (**IX**), C_6H_5CN (**X**) и $HC(OC_2H_5)_3$ (**XI**). Приводятся исходные в-ва, продукт р-ции, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$ или т. пл. в °С: **I** ($n = 6$) и **II**, $F(CH_2)_nCOOC_2H_5$ (**XII**) ($n = 6$), 48, 97—97,5/11, 1,4111, и $C_2H_5OOC(CH_2)_nCOOC_2H_5$ (**XIII**) ($n = 6$), 6, —, —; **I** ($n = 7$) и **II**, **XII** ($n = 7$), 49, 106,5—107/9, 1,4158, и **XIII** ($n = 7$), 8, —, —; **I** ($n = 8$) и **II**, **XII** ($n = 8$), 54,5, 120—120,5/9, 1,4191, и **XIII** ($n = 8$), 10, —, —; **I** ($n = 9$) и **II**, **XII** ($n = 9$), 61, 136—136,5/11, 1,4228, и **XIII** ($n = 9$), 6, —, —; **I** ($n = 10$) и **II**, **XII** ($n = 10$), 54, 145—146/9, 1,4257, и **XIII** ($n = 10$), 4, —, —; **I** ($n = 6$) и **III**, $F(CH_2)_nCOCH_3$ (**XIV**) ($n = 6$), 47, 87—88/11, 1,4132; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 82° (из сп.); **I** ($n = 6$) и **IV**, $F(CH_2)_6COC_5H_{11}$, 49, 138,5—139/13, 1,4278, ДНФГ, т. пл. 47,5 (из CH_3OH); **I** ($n = 6$) и **V**, $F(CH_2)_6CO(CH_2)_5F$, 51, 136—136,5/4, 1,4254; ДНФГ, т. пл. 41° (из CH_3OH); **I** ($n = 6$) и **VI**, $F(CH_2)_6CO(CH_2)_6F$ (**XV**), 55, 99—99,5/0,18, 1,4292; ДНФГ, т. пл. 21—23 (из CH_3OH); **I** ($n = 6$) и **VII**, **XIV** ($n = 6$), 59, и $CH_3CO(CH_2)_nCOCH_3$ (**XVI**) ($n = 6$), 17, —, —; **I** ($n = 7$) и **VII**, **XIV** ($n = 7$), 64, 98—98,5/9, 1,4180; ДНФГ, т. пл. 65° (из CH_3OH), и **XVI** ($n = 7$), 16, —, —; **I** ($n = 8$) и **VII**, **XIV** ($n = 8$), 68, 113—113,5/9, 1,4213; ДНФГ, т. пл. 83,5° (из CH_3OH), и **XVI** ($n = 8$), 19, —, —; **I** ($n = 9$) и **VII**, **XIV** ($n = 9$), 65, 126—126,5/9,5, 1,4258; ДНФГ, т. пл. 70° (из CH_3OH), и **XVI** ($n = 9$), 21, т. пл. 71—72°; *бис*-ДНФГ, т. пл. 165,5—166,5; **I** ($n = 10$) и **VII**, **XIV** ($n = 10$), 64, 138—138,5/9,5, 1,4288; ДНФГ, т. пл. 87,5° (из CH_3OH), **XVI** ($n = 10$), 22, —, —; **I** ($n = 6$) и **VIII**, $F(CH_2)_6CO(CH_2)_5F$, 47, 136—136,5/4, 1,4254; ДНФГ, т. пл. 41° (из CH_3OH); **I** ($n = 6$) и **IX**, $F(CH_2)_8OH$ (**XVII**), 46, 106—108/9, 1,4248, и $HO(CH_2)_{10}OH$, 4, т. пл. 68—70°; **I** ($n = 8$) и **X**, $F(CH_2)_8COC_6H_5$ (**XVIII**), 70, 134—137/0,7, 1,4983; ДНФГ, т. пл. 129,5° (из сп.), и $C_6H_5CO(CH_2)_8COC_6H_5$, 10, т. пл. 93—93,6°; диоксим, т. пл. 121—123°; **I** ($n = 8$) и **XI**, $F(CH_2)_8CHO$ (**XIX**), 25, 99—100/9, 1,4220; ДНФГ, т. пл. 101,5 (из CH_3OH), и $OHC(CH_2)_8CHO$, 43, —, —. Приведены т. пл. в °С (из петр. эф.) для $F(CH_2)_9CO(CH_2)_9F$ 59; $F(CH_2)_{10}CO(CH_2)_{10}F$ 64,5; $F(CH_2)_5C(OH)(CH_2)_6F_2$ 72. **XII** ($n = 6$) получен из 72 ммолей $F(CH_2)_6Cl$, 70 *мл* эфира и 0,124 моля Mg, отфильтрованный р-р **I** ($n = 6$) добавляют при —75° к 0,40 моля **II** в 75 *мл* эфира, через 12 час. кипятят 1 час и разлагают 10%-ной H_2SO_4. Для получения **XV** р-р **I** ($n = 6$) (из 72 ммолей $F(CH_2)_6Cl$) добавляют 15 мин. к смеси 0,18 моля $F(CH_2)_6COCl$ и 0,27 *г* $FeCl_3$ в 25 *мл* эфира; в качестве побочного продукта образуется $[F(CH_2)_6]_3COH$ с выходом 11%, т. пл. 74°. **XIV** ($n = 9$) получен при действии 0,21 моля **VII** в 50 *мл* эфира при охлаждении твердой CO_2 на **I** ($n = 9$) (из 72 ммолей $F(CH_2)_9Cl$). **XVII** получают из **I** ($n = 6$) (из 72 ммолей $F(CH_2)_6Cl$) и 0,16 моля **IX** при охлаждении твердой CO_2. **XVIII** синтезирован из **I** ($n = 8$) и 72 ммолей **X** в 15 *мл* эфира при ~ 20°. **XIX** получен из **I** ($n = 8$) и 81 ммоля **XI** в 50 *мл* эфира при кипячении 6 час. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 34464.

С. Иоффе

4702. Трифторацетаты тетраметилентринитрамина. Рид (Tetramethylenetrinitramine trifluoroacetates. Reed Russell, Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 4, 801—804 (англ.)

Описано получение $CH_3ZOCOCF_3$ (**I**) (Z здесь и далее группировка $[CH_2N(NO_2)]_3$), $CF_3COOZCH_2OCOCH_3$ (**II**) и $CF_3COOZCH_2OCOCF_3$ (**III**) действием CF_3COOH (**IV**) на соответствующие ацетаты. **III** получен также действием смеси HNO_3 и $(CF_3CO)_2O$ на гексамин. При метанолизе или этанолизе **I**, **II** и **III** образуются CH_3ZOH (**V**), $HOCH_2ZOCOCH_3$ (**VI**) и $HOCH_2ZOH$ (**VII**). **V** также получен из **I** и 48%-ной HBr. При нагревании до 50° **V** переходит в $CH_3[N(NO_2)CH_2]_2NHNO_2$ (**VIII**) с выделением CH_2O. **VII** в р-ре теряет CH_2O уже при 25°. При действии на **I**, **II** и **III** избытка бензиламина (**IX**) образуется $[C_6H_5CH_2NH_3]_2^+[N(NO_2)CH_2N(NO_2)]^-$ (**X**) и $C_6H_5CH_2NHCOCF_3$ (**XI**), а действием **IX** на $CH_2(OCOCH_3)ZOCOCH_3$ (**XII**) получены ацетат бензиламмония и 1,3,5-трибензил-1,3,5-триазациклогексан (**XIII**). Большая реакционная способность трифторацетатов по сравнению с ацетатами и склонность к разрыву ацил-кислородной связи объясняются сильным электронопритягивающим эффектом CF_3-группы, облегчающим атаку нуклеофильных реагентов по карбонильному углероду. HNO_3 превращает **XII**, **II** и **III** в CH_3ZONO_2 и $CH_2(ONO_2)ZONO_2$. Кипящая CH_3COOH превращает **I**, **II** и **III** в ацетаты. При действии HCl (газа) на **I** образуется CH_3ZCl, из **II** и **III** образуется смесь $ClCH_2ZCl$ и $ClCH_2ZOCOCF_3$. К 1,34 моля **IV** добавляют 50,6 ммоля $CH_3ZOCOCH_3$, через 4 часа выход **I** 72%, т. пл. 136—137° [из дихлорэтана (ДХЭ)]. Из **I** и 99%-ной HNO_3 получен CH_3ZONO_2, т. пл. 145—146° (из $(CH_3)_2CHNO_2$). Из 2,02 моля **IV** и 73,4 ммоля **XII** через 3 часа получен **II**, выход 84%, т. пл. 151—152° (из ДХЭ). При нитровании **II** переходит в $CH_2(ONO_2)ZONO_2$, т. пл. 154—155°. К 3,35 моля кипящей **IV** добавляют 0,113 моля **XII**, кипятят 10 мин., через 1 час (~20°) и 1 час (—5°) выход **III** 84%, т. пл. 149,5—150,5° (из ДХЭ). Из 95 ммоля гексамина в 0,67 моля **IV**, 0,43 моля 99,6%-ной HNO_3 и 0,58 моля $(CF_3CO)_2O$ при 10—15° через 3 часа (~ 20°) получен $CH_2(ONO_2)ZONO_2$, выход 57%. При потенциометрич. титровании **I**, **II** и **III** 0,1 н. NaOH получают две точки перегиба, отвечающие pH 4,5 и 11,5. Из 11 ммоля **I** в 90 *мл* CH_3OH через 3—4 мин. получен **V**, выход 73%, т. пл. 141—142° (из водн. ацетона). Аналогично получен **VI**, выход 51%, т. пл. 130° (разл.); **VII**, выход 67%, т. пл. 145—147° (из ацетона). Выход **V** из 68 ммоля $CH_3ZOCOCH_3$ и 60 мл 48%-ной HBr (55°, 10 мин.) 81%. **V** при растворении в ацетоне и разбавлении эфиром переходит в **VII**. При кристаллизации **V** из кипящего ДХЭ образуется **VIII**, т. пл. 125—126°. К р-ру 0,01 моля **I**, **II** или **III** в 75 *мл* диоксана добавляют 0,06 моля **IX**, соответственно выходы **X** 40, 30 и 37% и выходы **XI** 63, 54 и 70%, т. пл. 74—75°. Из 14,1 ммоля **XII** в 120 мл диоксана и 0,234 моля **IX** через 2 дня выделен ацетат бензиламина с выходом 91% и 3 *г* **XIII**, т. пл. 50,2—51°. Из 0,01 моля **III** в 50 *мл* диоксана и 0,2 моля анилина через 6 дней получен $C_6H_5NHCOCF_3$ с выходом 70%. Из 8,6 ммоля **I** в 60 *мл* безводн. диоксана, содержащего 8 *экв* безводн. HCl, через 5 дней выделяют CH_3ZCl, выход 81%, т. пл. 140,7—141,7° (из ДХЭ). 7,4 ммоля **II** в 50 *мл* безводн. диоксана насыщают HCl при 10°, через 12 час. выделен $ClCH_2ZCl$, выход 55%, т. пл. 144,5—145,5° (из бзл.), и $ClCH_2ZOCOCF_3$, выход 24%, т. пл. 114—115° (из смеси бзл.-C_6H_{12}).

С. Иоффе

4703. Циклоизомеризация ди-(*п*-галоидфенил)-трифторметилкарбинолов. Коэн, Калушинер (A cycloisomerization reaction of di-(*p*-halogenophenyl)-trifluoromethyl-carbinols. Cohen S., Kaluszyner A.), Experientia, 1957, 13, № 6, 236 (англ.; рез. франц.)

При разбавлении водой или CH_3OH р-ра (*п*-ClC_6H_4)

$C(OH)CF_3$ (РЖХим, 1956, 25751) в конц. H_2SO_4 образуется соответственно 3-хлор-6-окси-9-трифторметилфлуорен, т. пл. 192—193°, или 6-метоксипроизводное (I). Действием щелочи в CH_3OH I превращен в 3-хлор-6-метокси-9-карбометоксифлуорен (II), т. пл. 129—130°. Окислением II H_2O_2 получен 3-хлор-6-метоксифлуоренон, т. пл. 181—182°. Обсуждается механизм циклизации через стадию карбониевого иона.

Ф. Величко

4704. Фторциклогексаны. Часть I. *цис-* и *транс-*1H, 2H-декафторциклогексаны. С м и т, Т а т л о у (Fluorocyclohexanes. Part I. *cis*-and *trans*-1H : 2H-decafluorocyclohexanes. S m i t h R. P., T a t l o w J. C.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2505—2511 (англ.)

При фторировании C_6H_6 образуется смесь, из которой выделены перфторциклогексан (I), ундекафторциклогексан (II), *транс*-декафторциклогексан (III) и его *цис*-изомер (IV). Действием KOH III превращен в перфторциклогексадиен-1,3 (V), 1 H-нонафторциклогексен-1 (VI) и следы 3H-нонафторциклогексена-1, а IV — в VI и следы (< 1%) V. Из перфторциклогексена (VII) также получены III и IV. При окислении VI получена октафторадипиновая к-та (VIII). Для анализа и выделения чистых в-в применена газовая хроматография на динонилфталате-кизельгуре (1 : 2) при 55—100° в токе N_2. Через медную трубку с 3,5 *кг* CoF_3 при 170—220° за 3 часа пропущено 65,5 *г* C_6H_6, получено 180 *г* смеси фторидов. После добавления эфира из этой смеси выделены: азеотропная смесь I с эфиром, т. кип. 27,5°, II, т. кип. 63,4—63,7°, III, т. кип. 70—71°, т. пл. 22—23°, $n^{25}D$ 1,2929, дипольный момент 0,88, и IV т. кип. 91°, дипольный момент 2,59. Смесь 10 *г* III, 10 *г* KOH и 10 *мл* воды нагревали 3 часа при 100°, после хроматографирования выделено 16% V и 80% VI. Из 25 *г* 1,2-дихлордекафторциклогексана (из VII и Cl_2 при УФ-облучении) в 10 *мл* эфира и 5 *г* $LiAlH_4$ в 50 *мл* эфира (1,5 часа, 0°) после хроматографирования выделено 4,5 *г* III и 11,4 *г* IV. При обработке 1,8 *г* VI 12 *г* $KMnO_4$, 6 *г* $NaHCO_3$ и 30 *мл* воды (15 час., 120—130°) получена VIII, выделенная в виде дианилиновой соли, выход 3 *г*, т. пл. 210—211° (из ацетона-хлф.).

А. Берлин

4705. Диоксимы 1,1,1-трифтордиона-2,3 и родственные соединения. Б е л ч е р, С а й к с, Т а т л о у (1 : 1 : 1-trifluoro-2 : 3-dione dioximes and related compounds. B e l c h e r R., S y k e s A., T a t l o w J. C.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2393—2397 (англ.)

При бромировании $C_2H_5COCF_3$ (I) в H_2SO_4 образуется $CH_3CHBrCOCF_3$ (II). Действием Br_2 на I или II в CH_3COONa-CH_3COOH получен $CH_5CBr_2COCF_3$ (III). При обработке III $NH_2OH \cdot HCl$ (IV) в водн. р-ре CH_3COONa образуется $CH_3C(NOH)C(NOH)CF_3$ (V) [смесь устойчивой кристаллич. γ-*амфи*-формы (γ-V) и неустойчивой, по-видимому, α-*анти*-формы (α-V)]. При действии ионов Ni в NH_4OH на γ-V образуется темно-зеленый осадок, нерастворимый в CCl_4, $CHCl_3$ и др., состава $C_4H_3O_2N_2F_3Ni$. Из α-V в тех же условиях образуется красный осадок $C_8H_8O_4N_4F_6Ni$, растворим в CCl_4 и $CHCl_3$, при действии HCl разлагается с образованием γ-V. При гидролизе V или обработке I SeO_2 образуется $CH_3COCOCF_3$. Из $CHBr_2COCF_3$ (VI) и IV получен $CF_3C(NOH)CH(NOH)$ (VII). При действии $H_2NNHCONH_2 \cdot HCl$ (VIII) на VI получается в зависимости от условий $CH(NNHCONH_2)C(NNHCONH_2)CF_3$ (IX) или $CHBr_2C(NNHCONH_2)CF_3$ (X). К смеси 39,2 *г* I и 130 *мл* конц. H_2SO_4 при 15—20° медленно добавляют 25 *г* Br_2, перемешивают 6 час и нагревают 30 мин. при 60—70°, получено 48,5 *г* II, т. кип. 92,5—93,5°, $n^{20}D$ 1,3792; семикарбазон, т. пл. 113—114°. К 17,8 *г* II, 7,8 *г* CH_3COONa и 65 *мл* лед. CH_3COOH медленно добавляют при 15—20° 15,3 *г* Br_2, перемешивают 7 час., через 10 час. к фильтрату добавляют 300 *мл* конц. H_2SO_4, получено 15,2 *г* III, т. кип. 124°, $n^{22}D$ 1,4302. 8,3 *г* III нагревают 3 часа при 100° с 9,5 *г* IV и 19 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ (XI) в 60 *мл* воды, экстрагируют эфиром γ-V (1,17 *г*), т. пл. 89,5—90,5° (из бзл.), а из маточного р-ра 1 *г* полутвердого в-ва и 0,7 *г* вязкой жидкости, представляющей собой α-V. Так же протекает оксимирование III в среде 1 *M* Na_2CO_3. При нагревании γ-V 3 часа при 100° с 5 н. HCl и последующем кипячении 1 час со спирт. р-ром *o*-$NH_2C_6H_4NH_2$ (XII) получен 2-метил-3-трифторметилхиноксалин (XIII), т. пл. 83—84°. XIII получен также из 10,9 *г* I и 12 *г* SeO_2 в 30 *мл* воды (нагревание 15 час., < 100°) с последующим прибавлением XII. 2,05 *г* VI нагревают 1 час при 100° с 1,75 *г* VIII и 2,7 *г* XI в 15 *мл* воды, получено 1 *г* IX, т. пл. 208—210° (разл.). Из 0,7 *г* VI, 0,5 *г* VIII и 0,75 *г* XI в 4 *мл* воды при 10—15° получено 0,51 *г* X, т. пл. 134,5—135° (разл.). 8 *г* VI нагревают 90 мин. при 100° с 8,2 *г* IV и 16,4 *г* XI в 50 *мл* воды, получено 2,7 *г* VII, т. пл. 117,5—119,5°.

С. Иоффе

4706. Синтез органических соединений, меченных C^{14}. М и я т а к э, Х а с э г а в а, О г а в а, К а м у р о (放射性同位元素—C^{14} 識有機化合物の合成.宮武一夫,長谷川賢,小川弘加宝仁),薬學雑誌, Якугаку кэнкю, Japan. J. Pharmacy and Chem., 1957, **29**, № 1, 26—65 (японск.)

Обзор. Библ. 87 назв.

4707 К. Гетероциклические соединения. Т. 5. Пятичленные гетероциклы, содержащие два гетероатома, и их бензопроизводные. Э л д е р ф и л д (Heterocyclic compounds. Vol. 5. Five-membered heterocycles containing two hetero atoms and their benzo derivatives. Ed. E l d e r f i e l d R o b e r t C o o l e y. New York, Wiley, London, Chapman and Hall, 1957, Vii, 744 pp., ill. 8Ł) **(англ.)**

4708 Д. Строение и химические превращения щелочноорганических соединений анилов. К у р д ю м о в а К. Н. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т эксперим. патол. и терапии рака. Акад. мед. наук СССР, М., 1957

4709 Д. Получение и расщепление некоторых германийорганических соединений. Г е р о у (The preparation and cleavage of some organogermanium compounds. G e r o w C l a r e W i l l i a m. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1956), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, **31**, № 3, 418—419 (англ.)

4710 Д. Реакции металлорганических соединений с азлактонами. Р у ф (Reaktionen metallorganischer Verbindungen mit Azlaktonen. R u f J o s e f. Diss. Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsch. Stuttgart, 1956, 110 S., ill.) (нем.)

4711 Д. Некоторые соотношения между оловоорганическими соединениями и их германийорганическими аналогами. Д ж и с т (Some correlations between organotin compounds and their organogermanium analogs. G i s t L e w i s A l e x a n d e r, J r. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1956), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, **31**, № 3, 423—424 (англ.)

См. также разделы: *Промышленный органический синтез* **и** *Промышленный синтез красителей* **и рефераты:** Соединения: алифатич. 3533, 4467, 4468, 4487, 4737, алициклич. 4466, 4478, 4479, 4485, 4777, 4788, ароматич. 3536, 4465, 4470, 4489, 4493, 4752, 4792, 6744; гетероциклич. 4462, 4463, 4475, 4476, 4482, 4782

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

4712. 5-метилглюкоза. Шмидт, Цинке-Альманг, Хольцах (5-Methyl-glucose. Schmidt Otto Th., Zinke-Allmang Gertrud, Holzach Ulrich), Chem. Ber., 1957, **90**, № 7, 1331—1336 (нем.)

Подтверждены данные Варга (В) (Vargha, Ber., 1936, **69**, 2098), касающиеся 5-метилглюкозы (I), которая синтезирована несколько измененным методом; получены ее некоторые производные. Опровергнуты выводы прежних авторов (Percival E. E., Percival E. G. V., J. Chem. Soc., 1935, 1398) о 5-метилфенилглюкозазоне (II) (полученный ими продукт представлял собой смесь, не содержавшую II) и вытекающее из этого утверждение о пиранозной структуре фенилозазона глюкозы. Из 1,2-ацетон-3,6-диацетилглюкофуранозы с $Ag_2O + CH_3J$ в присутствии $CaSO_4$ синтезируют 1,2-ацетон-3,6-диацетил-5-метилглюкофуранозу, выход низкой (по В из 1,2-ацетон-3-тозил-6-бензоилглюкофуранозы выход 40%), т. пл. 88° (из *н*-бутилового эфира, затем лигр. или петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ —13,4 ± 1,5° (*с* 2,7; хлф.), с CH_3ONa в CH_3OH получают очищаемую кристаллизацией из *н*-пропилового эфира 1,2-ацетон-5-метилглюкофуранозу (III), выход 80—85%, т. пл. 71°. Гидролизом III 0,1 н. H_2SO_4 (90°) получают **I**, сироп; бензилфенилгидразон I (**IV**), выход 77%, т. пл. 151—152,5° (из бзл.), $[\alpha]^{20}D$ —12,7 ± 1° (15 мин.) → —14,2 ± 1° (24 часа; *с* 2; CH_3OH); —51,3 ± 0.8° (10 мин.) → —54,3 ± 0,8° (40 час., *с* 4; C_5H_5N). Из 3 *г* **IV** с 9 *г* *n*-$C_6H_4(NO_2)CHO$ в воде (2 часа, 95°) получают **I**, $[\alpha]^{20}D$ —7,3 ± 0,5° (*с* 10; вода); —13,2 ± 1° (*с* 2,3; сп.); **II**, выход 52%. В различных опытах получены образцы II с т. пл. ~ 130°; после сушки в высоком вакууме (80°, 12—16 час.) т. пл. 153—153,5° (из бзл.), $[\alpha]^{20}D$ —67 ± 4° (20 мин.) → —47,8 ± 4° (48 час.; *с* 1; абс. сп.). Из II получен фенилозотриазол 5-метилглюкозы, выход 79%, т. пл. 104—105° (из бзл.). $[\alpha]^{20}$ *D* —56,4 ± 1,5° (*с* 1,4; абс. сп.); —74,5 ± 2° (*с* 1,1; C_5H_5N); —31,0 ± 1,7° (*с* 1,2; хлф.).

В. Зеленкова

4713. Устойчивость гликозидов к кислотному гидролизу. Конформационный анализ. Эдуард (Stability of glycosides to acid hydrolysis. A conformational analysis. Edward John T.), Chemistry and Industry, 1955, № 36, 1102—1104 (англ.)

Обзор. Библ. 14 назв. Л. А.

4714. Детритилирование (удаление трифенилметила) N-(2,3,4-триацетил-6-трифенилметил- -глюкозил)-*n*-нитроанилина. Иноуэ, Онодэра, Цудзи, Китаока (Detritylation of N-(2,3,4-triacetyl-6-trityl-D-glucosyl)-*p*-nitroaniline. Inouye Yoshiyuki, Onodera Konoshin, Tsuji Tamio, Kitaoka Shozaburo), 日本農藝化學會誌, Нихон ногей кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc., Japan, 1955, **29**, № 11, 910—912 (японск.; рез. англ.)

В случае получения гентиобиозы из N-(D-глюкозил)-*n*-нитроанилина в качестве исходного материала, необходимо провести детритилирование N-(2,3,4-триацетил-6-трифенилметил-D-глюкозил)-*n*-нитроанилина в N-(2,3,4-триацетил-D-глюкозил)-*n*-нитроанилин. Обычные методы детритилирования дают низкие выходы продукта из-за неустойчивости N-глюкозидной связи в кислой среде. Разработан новый метод детритилирования на основе теории согласованной р ции Суэйна: детритилирование проводят в CH_3OH, содержащем небольшое кол-во конц. HCl (к-ты). По этому методу получен N-(2,3,4-триацетил-D-глюкозил)-*n*-нитроанилин, выход 27%. Метод может иметь широкое применение.

Резюме авторов

4715. Синтезы с применением ангидросахаров. I. 6-толиловые эфиры D-глюкозы. Коцоурек, Инржичек (Synthesen mit Anhydrozuckern. I. Über D-Glucose-6-tolyläther. Kocourek J., Jiříček V.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 3, 806—810 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 48062.

4716. Фенилборонаты пентоз и 6-дезоксигексоз. Вулфром, Солмс (Phenylboronates of pentoses and 6-deoxyhexoses. Wolfrom M. L., Solms J.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 7, 815—816 (англ.)

Описан синтез *бис*-фенилборонатов (БФБ) моноз. Смесь 4,0 ммоля монозы и 8,0 ммолей фенилборной к-ты (I) расплавляют (110—160°, 10—15 *мм*) выдерживают 1—3 мин., охлаждают и извлекают петр. эфиром БФБ (указаны сахар, выход в %, т. пл. в °С, $[\alpha]^{25}D$ ($c < 5$, бзл.)): L-арабинозы, 45, 166, + 8,5°; D-рибозы, 24, 140—142, + 116°; D-ксилозы, 41, 137, —8,5°; D-ликсозы, 25, 109—110, — 60,4°; L-фукозы, 30, 109,5, + 29,4°; L-рамнозы, 35, 107,5, + 87°. Гидролиз БФБ L-арабинозы кипячением в водн. CH_3OH дал арабинозу и I.

А. Юркевич

4717. Глюкозилоксиазоксиметан, составная часть семян *Cycas circinalis* L. Ригс (Glucosyloxyazoxymethane, a constituent of the seeds of *Cycas circinalis* L. Riggs N. V.), Chemistry and Industry, 1956, № 35, 926 (англ.)

Из семян саговой пальмы *Cycas circinalis* L. выделен глюкозид $C_8H_{16}O_7N_2$ (I), оказавшийся идентичным с циказином — глюкозилоксиазоксиметаном, выделенным из *Cycas revoluta*. I имеет т. пл. 154° (разл.), $[\alpha]^{18}D$ —44° (*с* 0,62; вода); тетраацетат I, т. пл. 137° (из ацетона-петр. эф.). $[\alpha]^{18}$ *D* —27° (*с* 0,98; хлф.). Гидролиз I дал глюкозу, CH_2O и N_2. УФ-спектр I, совпадает со спектром макрозамина.

А. Юркевич

4718. Бензилоксималоновый диальдегид как промежуточный продукт в окислении 2-бензил-D-арабинозы периодатом натрия. Шварц, Мак-Дугалл (Benzyloxymalondialdehyde. An intermediate in the oxidation of 2-O-benzyl-D-arabinose with sodium periodate. Schwarz J. C. P., MacDougall Myra), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 3065—3069 (англ.)

Изучена р-ция окисления 2-бензил-D-арабинозы (I) с помощью $NaJO_4$ (II), протекающая с образованием промежуточных продуктов: бензилоксималонового диальдегида (III) и гликолевого альдегида (IV). III при дальнейшем окислении дает бензилглиоксилат (V) и HCOOH (VI), окисление IV дает VI и CH_2O. Из 7,7 *г* 3-бензил-D-глюкозы и 9,12 *г* II в 120 *мл* воды получили (20 мин., ~20°), после извлечения $CHCl_3$, 7,0 *г* 2-бензил-4-?-формил-D-арабинозу (VII), т. пл. 120—130°, $[\alpha]^{17}D$ —99° (10 мин., *с* 2,03; ацетон). 9,5 *г* VII в 200 *мл* воды нагревали при 100° 4 часа с 3 *г* Амберлита IR-120 (H+-форма), извлекли $CHCl_3$ 6,3 *г* I, т. пл. 110—112° $[\alpha]^{17}D$ —80° (5 мин.) — —75° (*с* 1,1; вода); 16,5 *г* I прибавили к р-ру 29,4 *г* II в 600 *мл* воды, через 5 мин. добавили $HOCH_2CH_2OH$, осадили йодат 150 *мл* 2 *м* р-ра $SrCl_2$ и восстановили оставшийся йодат до йодида с помощью SO_2, из фильтрата получили 8,9 *г* III, т. пл. 135—137°. Из 0,9 *г* III в 50 *мл* р-ра 2,0 *г* $NaHCO_3$ и 0,75 *г* C_6H_5COCl получили енолбензоат III (VIII), т. пл. 62,5—63,5°. Взаимодействие фенола с VIII привело к образованию фенилбензоата. Из 0,3 *г* III в 150 *мл* воды и 0,2 *г* анилина в 5 *мл* воды, подкисленной HCl, получили 3-анилино-2-бензилоксипропен-2-ал, т. пл. 150—151°. Приводятся кривые окисления I и III. V выделен в виде 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 190—192°.

А. Юркевич

4719. **Получение D-арабинозы-5-C^{14} из D-глюкозы-6-C^{14}. Исбелл, Холт, Фраш** (Preparation of D-arabinose-5-C^{14} from -glucose-6-C^{14}. Isbell Horace S., Holt Nancy B., Frush Harriet L.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, 57, № 2, 95 (англ.)

D-арабиноза-5-C^{14} (I) получена из D-глюкозы-6-C^{14} (II) по методу Руффа без выделения промежуточных продуктов. К 1 ммолю (II) (*а* 230 *μкюри*) и 600 *мг* бензоата Ba в 7,5 *мл* воды приливают 0,1 *мл* Br_2, через сутки добавляют 2 ммоля Ag_2CO_3, фильтрат пропускают через катионит, нагревают с $CaCO_3$ 30 мин., р-р упаривают до 5 *мл* и добавляют ацетат Ba, $FeSO_4$ и 0,2 *мл* 30%-ной H_2O_2 (1,5 часа, 45°). Р-р обесцвечивают, пропускают через катионит и анионит и получают I (*а* 135 *μкюри*, выход 58%). А. Юркевич

4720. **Действие водной серной кислоты на сахара. II. Спектрофотометрическое изучение реакции с гексозами; идентификация образующихся продуктов, растворимых в эфире. Райс, Фишбейн** (Effect of aqueous sulfuric acid on sugars. II. Spectrophotometric studies on the hexoses; identification of the ether-soluble products formed. Rice F. A. H., Fishbein Lawrence), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 15, 3731—3734 (англ.)

С помощью спектрофотометрич. и хроматографич. методов изучено действие водн. р-ров H_2SO_4 на гексозы (Г). Спектральные кривые одинаковы для всех Г, однако скорость появления устойчивых УФ-спектров зависит от конфигурации Г. Для р-ции с 4 н. H_2SO_4 при 100° скорость образования устойчивых структур: D-гулоза > D-талоза (I) > D-галактоза (II) > D-альтроза (III) > D-манноза (IV) > D-глюкоза (V). При р-ции с 20 н. H_2SO_4 при ~20° порядок изменяется: I > IV > II > V > III. Показано, что в этих условиях порядок для пентоз: D-ксилоза > D-рибоза > D-ликсоза > D-арабиноза. В-ва, образующиеся при р-ции, извлекают из кислого водн. р-ра эфиром и превращают в динитрофенилгидразоны; идентифицированы формальдегид, пропионовый альдегид, ацетальдегид и 5-оксиметилфурфурол. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 30731. А. Юркевич

4721. **Биохимические исследования углеводов. CLXXVI. Анализ мутаротации N-гликозидов. 2-я статья. Анилин-N-рибозид. Цуики** (Biochemical studies on carbohydrates. CLXXVI. Analysis of mutarotation of N-glycosides. Second paper. On aniline-N-riboside. Tsuiki Shigeru), Tohoku J. Exptl Med., 1955, 61, № 4, 365—379 (англ.)

Исследована мутаротация двух изомеров анилин-N-рибозида (Iа—б), полученных по методу Берджера и Ли (Berger, Lee, J. Organ. Chem., 1946, 11, 75): Iа, выход 67%, т. пл. 130—132°. $[\alpha]^7D$ +173,8° (*c* 1,5; пиридин); Iб, выход 89%, т. пл. 124—126°, $[\alpha]^7D$ +62,1° (*c* 1,5; пиридин). При хранении Iа менее устойчив. Смесь Iа и Iб не обнаруживает депрессии т-ры плавления. В CH_3OH $[\alpha]^5D$ для Iа + 131,2° → 11,0° (15 час.); Iб + 26,5° → 8,7° (15 час.). В 0,01 н. NaOH мутаротация аналогична и является следствием быстрой аномеризации, сопровождающейся медленным образованием шиффова основания. При pH 5,6—7,0 одновременно протекает и гидролиз I. При pH 9,6 мутаротации нет. Iа является α-, а Iб β-пиранозидной формой I. Приведены кривые спектров Iб в пределах 320—500 *mμ* и полярограммы р-ров Iб. В. Некрасов

4722. **Новый метод синтеза N-*n*-толил-D-изоглюкозамина и NH_4-соли арабоновой кислоты. Акия, Тэдзима** (*N-p*-Tolyl-D-**isoglucosamine** 及びAmmonium D-Arabonateの合成，秋谷七郎，手島節三），藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 2, 214—215 (японск.; рез. англ.)

D-глюкоза и *n*-толуидин в 50%-ной CH_3COOH (выдержка) дают *N-n*-толил-D-изоглюкозамин (I) с хорошим выходом. При окислении I 34% H_2O_2 в аммиачно-щел. среде получают $CH_2OH(CHOH)_3COONH_4$ с хорошим выходом. Г. Челпанова

4723. **Производные меркапталей сахаров. V. Бензоаты и *n*-нитробензоаты альдоз и меркапталей альдоз. Циннер, Вессели, Бок, Рикхофф, Штрандт, Ниммих** (Derivate der Zuckermercaptale. V. Benzoate und p-Nitrobenzoate von Aldosen und Aldose-mercaptalen. Zinner Helmut, Wessely Karl, Bock Willy, Rieckhoff Kurt, Strandt Fritz, Nimmich Wolfgang), Chem. Ber., 1957, 90, № 4, 500—515 (нем.)

Получены монобензоильные и моно-*n*-нитробензоильные производные (по первичной OH-группе) димеркапталей альдоз (МА): D-глюкозы (I), D-галактозы (II), D-маннозы (III), D-рибозы (IV), D-арабинозы (V), D-ликсозы (VI), D-ксилозы (VII). Р-р 0,01 моля МА в 25 *мл* C_5H_5N (VIII) смешивают с р-ром 0,01 моля C_6H_5COCl (IX) или *n*-$NO_2C_6H_4COCl$ (X) в 5 *мл* C_5H_5N при —15°, перемешивают 8 час. (—10°), через 16 час. (0°) выливают в 200 *мл* 10%-ной CH_3COOH. При избытке IX или X получены полностью ацилированные производные МА. К р-ру 0,005 моля МА в 40 *мл* C_5H_5N при —10° прибавляют по каплям р-р 0,03 моля IX или X в 10 *мл* C_5H_5N. Монобензоаты МА (МБМА) (перечисляются альдоза, радикал меркаптана, выход в %, т. пл. в °C, $[\alpha]^{20}D$): I, C_3H_7, 47, 101—103, —1,9° (*c* 3,61; VIII); I, *изо*-C_4H_9, 46, 123—124, +0,5° (*c* 8,41; VIII); II, C_4H_9, 65, 109—111, +6,2° (*c* 3,47; VIII); II, *изо*-C_4H_9, 60, 113—114, +7,5° (*c* 4,63; VIII); III, CH_3, 42, 121—122, —9,5° (*c* 5,21; VIII); III, C_2H_5, 36, 112—114, +14,4° (*c* 5,02; VIII); IV, CH_3, 48, 91—92, +2,5° (*c* 3,45; CH_3OH (XI)); IV, C_3H_7, 56, 80—81, —13,3° (*c* 3,12; XI); IV, $C_6H_5CH_2$, 45, 117—119, —21,2 (*c* 3,11; XI); V, C_3H_7, 68, 113—114, +5,9° (*c* 3,80; XI); V, *изо*-C_3H_7, 69, 130—131, +3,1° (*c* 4,08; XI); V, *изо*-C_4H_9, 54, 122—123, +5,8° (*c* 4,10; XI); VI, CH_3, 59, 81—83, +0,3° (*c* 2,56; XI); VI, *изо*-C_4H_9, 72, 81—83, +1,5° (*c* 4,91; XI); VI, $C_6H_5CH_2$, 62, 103—104, —10,4° (*c* 2,43; XI); VII, CH_3, 59, 74—75, +12,5° (*c* 3,52; XI); VII, C_2H_5, 51, 65—66, +6,19° (*c* 3,66; XI). Моно-*n*-нитробензоаты МА (НБМА): I, *изо*-C_4H_9, 40, 107—109, +,3,6° (*c* 4,44; VIII); II, C_2H_5, 60, 157—158, +6,9° (*c* 2,95; VIII); II, *изо*-C_4H_9, 61, 134—137, +9,2° (*c* 3,69; VIII); III, C_2H_5, 60, 142—145, +9,2° (*c* 2,61; VIII); IV, C_2H_5, 35, 132—134°, —6,3° (*c* 1,92; VIII); V, C_2H_5, 67, 125—127, —49,9° (*c* 2,04; хлф.); V, C_4H_9, 67, 98—100, —50,0° (*c* 2,22; хлф.); VI, CH_3, 60, 110—112, +2,1° (*c* 2,31; XI); VI, $C_6H_5CH_2$, 55,94—96, ±0,0° (*c* 1,40; XI). Тетрабензоаты МА (ТБМА) и пентабензоаты МА (ПБМА): I, *изо*-C_3H_7, 76, 92—93, +42,8° (*c* 3,62; VIII); I, C_3H_7, 80, 109—110°, +24,9° (*c* 0,94; VIII); II, C_2H_5, 80, 100—101, —12,3° (*c* 0,75; VIII); II, C_3H_7, 52, 71—72, —17,2° (*c* 1,04; VIII); III, C_2H_5, 70, 97—98, +17,1° (*c* 0,71; VIII); III, C_4H_9, 84, 87—88, +28,4° (*c* 0,86; VIII); IV, CH_3, 89, 105—106, +34,4° (*c* 2,34; хлф.); IV, *изо*-C_4H_9, 88, 105—106°, +8,9° (*c* 2,43; хлф.); V, C_3H_7, 85, 74—75, +56,1° (*c* 2,89 хлф.); V, C_2H_5, 86, 69—70, +54,9° (*c* 3,11; хлф.); L-рамноза (XII), C_2H_5, 87, 108—109, —2,8° (*c* 3,35; хлф.). Тетра-*n*-нитробензоаты МА (ТНМА) и пента-*n*-нитробензоаты МА (ПНМА): I, C_2H_5, 81, 123—126, +26,6° (*c* 2-80; VIII); I *изо*-C_3H_7, 89, 186—188, +38,4° (*c* 3,15; VIII); II, CH_3, 92, 188—190, —14,1° (*c* 2,27; VIII); II, C_2H_5, 89, 197—199, —14,2° (*c* 1,48; VIII); III, C_2H_5, 90, 214—215, +37,0° (*c* 0,40; VIII); III, *изо*-C_4H_9, 73, 210—212, +39,1° (*c* 2,89; VIII); IV, CH_3, 73, 112—114°, +46,7° (*c* 1,20; VIII); IV, C_2H_5, 37, 84—86, +42,3° (*c* 5,26; VIII); IV, *изо*-C_4H_9, 85, 121—122, +24,5° (*c* 1,92; VIII); V, C_2H_5, 88, 153—154, —42,2 (*c* 2,77; VIII); V *изо*-C_4H_9, 87, 158—160°, +65,9° (*c* 3,00; хлф.); VI, C_2H_5

76, 130—131, +12,3° (*c* 2,50; хлф.); VI, C_4H_9, 90, 124—126, +18,9° (*c* 3,44; хлф.); VII, CH_3, 76, 104—105, —8,4 (*c* 1,30; хлф.); VII, C_2H_5, 71, 89—90, +4,12° (*c* 1,66; хлф.); XII, C_2H_5, 91, 224—225, ±0,0° (*c* 0,60; VIII). Взаимодействием МБМА и НБМА с $HgCl_2$ получены соответствующие моноацилированные альдозы. К 0,01 моля МБМА в 40 *мл* ацетона и 6 *мл* воды прибавляют 6 *г* HgO и р-р 6 *г* $HgCl_2$ в 20 *мл* ацетона, перемешивают 3 часа (~20°), 2 часа при 40° и кипятят 2 часа, фильтрат выпаривают в вакууме с 1 *г* HgO, остаток извлекают горячей водой, из экстракта удаляют Cl^- вофатитом L и снова выпаривают в вакууме. 6-бензоил (6Б)-II, аморфный, $[\alpha]^{20}D$ +116,0° (10 мин.) →+ 84,3° (24 часа, *c* 0,21; VIII); моногидрат, т. пл. 140—141° (из воды). $[\alpha]^{20}D$ +104,4° (через 10 мин.) → + 62,5° (24 часа, *c* 3,37; VIII); фенилгидразон (Ф), т. пл. 191° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +31,5° (*c* 1,48; VIII); *п*-нитрофенилгидразон (НФ), т. пл. 203—204° (из разб. сп.), $[\alpha]^{20}D$ +48,8° (*c* 1,03; VIII); 6Б-I, т. пл. 120—123°, $[\alpha]^{20}D$+51,2° (7 мин.)→ +47,4° (24 часа, *c* 3,13; XI); Ф, т. пл. 134—135°, $[\alpha]^{20}D$ +26,1° (*c* 1,76; VIII); тетрафенилуретан, аморфный, $[\alpha]^{20}D$ +52,8° (*c* 0,79; VIII); 6Б-III, сироп, $[\alpha]^{20}D$ +21,1° (7 мин.) → 24,3° (24 часа, *c* 3,58; XI); Ф, т. пл. 182—184°, $[\alpha]^{20}D$ +17,7° (*c* 1,26; VIII); НФ, т. пл. 199—201°, $[\alpha]^{20}D$ +66,2° (*c* 2,10; VIII). 5Б-VI, т. пл. 115—125°, $[\alpha]^{18}D$ +47,5° (5 мин.)→ +72,7° (6 час., *c* 0,43; VIII); НФ, т. пл. 183—185°, $[\alpha]^{20}D$ +81,0 (*c* 2,09; VIII). 5Б-V, т. пл. 96—97°, $[\alpha]^{20}D$+20,9° (5 мин.)→ + 33,5° (5 час., *c* 2,99; VIII); НФ, т. пл. 190—192° (из сп. +эф.), $[\alpha]^{19}D$ —14,8 (*c* 0,57; VIII), 5Б-IV, сироп, $[\alpha]^{20}D$ —24 (10 мин.) → +3,5° (24 часа, *c* 6,19; XI); Ф, т. пл. 159—160° (из разб. сп.); $[\alpha]^{20}D$ —10,8° (*c* 2,94; VIII). 5Б-VII, т. пл. 149—150° (из XI + +бзл.), $[\alpha]^{20}D$ +5,4° (5 мин.) → +11,1° (72 часа, *c* 2,88; VIII); 6НБ-II, разлагается при 80°, $[\alpha]^{19}D$ +89,2 (5 мин.)→ → +67,9° (18 час., *c* 2,89; VIII); Ф, т. пл. 157—158° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ +30,0° (*c* 2,04; VIII); НФ, т. пл. 203—204° (разл.; из разб. VIII), $[\alpha]^{19}D$ +57,2° (*c* 1,00; VIII). 6НБ-I, т. пл. 169—171° (из C_4H_9OH + бзл.), $[\alpha]^{20}D$ +41,3° (5 мин.)→ +43,8° (18 час., *c* 3,12; VIII); Ф, т. пл. 153—154° (из сп.), $[\alpha]^{19}D$ +41,5° (*c* 2,43; VIII). 6НБ-III, разлагается при 75—85°, $[\alpha]^{19}D$ +44,9° (3 мин.)→ → +51,4° (24 часа, *c* 3,56; VIII); моногидрат, т. пл. 101—104°, (из воды), $[\alpha]^{20}D$ +51,2° (6 мин.) → +49,0° (24 часа, *c* 3,46; VIII); Ф, т. пл. 160—161° (разл.), $[\alpha]^{19}D$ +16,0 (*c* 2,29; VIII); НФ, т. пл. 174—175° (разл.; из *изо*-C_3H_7OH), $[\alpha]^{19}D$ +59,8° (*c* 2,58; VIII). Взаимодействием ТБМА и ПБМА с $HgCl_2$ в среде водн. ацетона получены полностью бензоилированные производные *аль*-форм альдоз. ПБ-*аль*-I, аморфный, $[\alpha]^{24}D$ +22,6° (*c* 3,47; хлф.); изоникотинилгидразон (И), т. пл. 122° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +17,7° (*c* 3,44; хлф.); ПБ-*аль*-II, аморфный, $[\alpha]^{19}D$ +6,4° (*c* 5,14; хлф.); И, т. пл. 121—122° (из *изо*-C_3H_7OH), $[\alpha]^{23}D$ —14,9° (*c* 1,96, хлф.). ПБ-*аль*-III, моногидрат аморфный, $[\alpha]^{18}D$ +28,5° (*c* 4,78, хлф.); семикарбазон, т. пл. 120—123° (из XI), $[\alpha]^{20}D$ +38,1 (*c* 1,70; хлф.). ТБ-*аль*-XII, аморфный, $[\alpha]^{20}D$ ±0,0° (*c* 5,69; хлф.); И, т. пл. 174° (разл.), $[\alpha]^{20}D$—69,2° (*c* 1,15, хлф.). Действием 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ + +1 *мл* конц. H_2SO_4 на полностью ацилированный МА (0,0025 моля) при т-ре от —10 до +20° получают соответствующие ацилпроизводные 1,1-диацетилальдоз (ДА) (приведены производное альдозы, выход в %, т. пл. в °C (из XI), $[\alpha]^{20}D$): ПБ II, 58, 118, —6,3° (25°, *c* 2,13; хлф.; ПБ III, 60, 133—134°, +31,9° (24°, *c* 2,49; хлф.); ТБ V, 49, 130°, +46,5° (25°, *c* 2,60; хлф.); ТБ X, 41, 145—146°, —25,9° (25°, *c* 2,78; хлф.); ПН I, 53, 136°, +17,7° (*c* 2,04; VIII); ПН II, 74, 187°, —10,5° (*c* 2,34; VIII); ПН III, 73, 208—209°, +27,6° (*c* 1,14; VIII); ТН V, 47, 150°, —29,3° *c* 2,85; VIII); ТН IV, 58, 116—118°, —74,6° (*c* 2,40; VIII); ТН VI, 60, 211—212°, ±0,0° (*c* 2,60; VIII); ТН XII, 46, 197°, —16,0° (*c* 2,76; VIII). При гидролизе ДА (0,001 моля) 50 *мл* диоксана +12 *мл* 15%-ной $HClO_4$ (100°, 2 часа) отщепляются обе CH_3CO-группы и получаются описанные ПБ- и ТБ-*аль*-альдозы, ТН- и ПН-*аль*-альдозы нестойки. Сообщ. IV см. РЖХим, 1958, 1403. Н. Сидорова

4724. Производные меркапталей сахаров. VI. Частичное ацетилирование меркапталей альдоз. Циннер, Весселы (Derivate der Zucker-mercaptale. VI. Die partielle Acetylierung der Aldose-mercaptale. Zinner Helmut, Wessely Karl), Chem. Ber., 1957, **90**, № 4, 516—520 (нем.)

При обработке димеркапталей D-галактозы (I), D-глюкозы (II), D-ликсозы (III) и D-арабинозы (IV) $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (—15°, 6 час.) получены моноацетильные производные (А) за счет первичной OH-группы. А диэтилмеркапталя I, т. пл. 144—149° (из хлф.), $[\alpha]^{21}D$ +11,0° (*c* 0,79; CH_3OH). А дипропилмеркапталя I, т. пл. 145—148° (из хлф.), $[\alpha]^{19}D$ +11,5° (*c* 2,21; CH_3OH), 2,3,4,5-тетра-(фенилуретан), т. пл. 256—259° (из пиридина + CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —14,8° (*c* 1,83; пиридин). А диизопропилмеркапталя I, т. пл. 123—126°, $[\alpha]^{18}D$ +21,9° (*c* 2,02; CH_3OH). А дибутилмеркапталя I, т. пл. 132—137° (из хлф.), $[\alpha]^{18}D$ +11,1° (*c* 3,06; CH_3OH). А диизобутилмеркапталя I, т. пл. 137—140,5°, $[\alpha]^{18}D$ +8,5° (*c* 2,18; CH_3OH). А дибензилмеркапталя II, т. пл. 137—141° (из C_4H_9OH + бзл. + + петр. эф.), $[\alpha]^{21}D$ —20,7° (*c* 2,44; пиридин). А дибензилмеркапталя III, т. пл. 90—92° (из бзл.+ петр. эф.), $[\alpha]^{22}D$ +99,0° (*c* 2,38; из хлф.); 2,3,4-три-(фенилуретан), т. пл. 226—227° (из диоксана + C_3H_7OH), $[\alpha]^{20}D$ +74,4° (*c* 0,58; пиридин). А дипропилмеркапталя IV, т. пл. 70—71° (из хлф. + петр. эф.), $[\alpha]^{19}D$ —7,1 (*c* 4,02; CH_3OH). А диизопропилмеркапталя IV, т. пл. 84—86° (из хлф. + петр. эф.), $[\alpha]^{18}D$ —14,5° (*c* 1,89; CH_3OH). А дибутилмеркапталя IV, т. пл. 81—82° (из бзл. + петр. эф.), $[\alpha]^{21}D$ —6,3° (*c* 2,63; CH_3OH). А диизобутилмеркапталя IV, т. пл. 87—90° (из хлф.+ + петр. эф.), $[\alpha]^{17}D$ —6,5° (*c* 2,21; CH_3OH). А дибензилмеркапталя IV, т. пл. 91—92° (из хлф. + петр. эф.), $[\alpha]^{19}D$ +4,8° (*c* 1,8; CH_3OH). После отщепления меркаптана действием $HgCl_2$ (см. пред. реф.) и очистки через *п*-нитрофенилгидразоны (НФГ) получены А альдоз. А IV сироп, $[\alpha]^{17}D$ —27,9° (*c* 3,00; CH_3OH); НФГ, т. пл. 189—191° (из сп. + этилацетат), $[\alpha]^{20}D$ —23,9° (*c* 0,65; CH_3OH). А III сироп, $[\alpha]^{20}D$ +3,7° (4 мин.) → +0,3° (12 час., *c* 1,85; CH_3OH); НФГ, т. пл. 164—165°, $[\alpha]^{23}D$ +89,5° (*c* 3,19; пиридин). А I стекло, $[\alpha]^{20}D$ +107,2° (4 мин.) → +115,5° (24 часа; *c* 1,26; вода); НФГ, т. пл. 188—191°, $[\alpha]^{17}D$ +34,2° (*c* 0,96; пиридин). Н. Сидорова

4725. Меркаптали сахаров. I. Производные 6-дезокси-6-йод-D-глюкозы. Фернандес-Боланьос, Гусман-де-Фернандес-Боланьос (Mercaptales de azucares. I. Derivados de la 6-deoxi-6-yodo- -glucosa. Fernandez-Bolaños J., Guzman de Fernandez-Bolaños R.), An. Real soc. española. fis. y quím., 1957, **B53**, № 5, 377—380 (исп.; рез. англ.)

Описано получение меркапталей 6-дезокси-6-йод-D-глюкозы (I) и 6-тозил-D-глюкозы (II), а также их тетраацетильных производных. 1 *г* 1,2,3,4-тетра-ацетил-6-дезокси-6-йод-β-D-глюкопиранозы (III), 3,3 *мл* спирта и 2,5 *мл* 5%-ной HCl нагревают на водяной бане 1 час, упаривают в вакууме, остаток перемешивают 1 час с 0,7 *мл* конц. HCl и 0,7 *мл* этилмеркаптана, выделяют 0,47 *г* диэтилмеркапталя I, т. пл. 96—97° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ —13°. Аналогично из 1 *г* III и тиогликоля получают 0,3 *г* этиленмеркапталя I, т. пл. 127—129° (разл.), $[\alpha]^{26}D$ —5°. К 0,9 *г* III в 2,2 *мл* абс. CH_3OH добавляют р-р CH_3ONa (из ~1 *мг* Na и 0,9 *мл* CH_3OH), через несколько часов (~20°) упаривают в вакууме и обрабатывают 0,6 *мл* бензилмеркаптана, по-

лучают 0,47 *г* дибензилмеркапталя **I**, т. пл. 107° (разл.), $[\alpha]$ *D* —67°. 1 *г* 1,2,3,4-тетра-ацетил-6-тозил-β-D-глюкопиранозы при дезацетилировании посредством CH_3ONa или HCl и последующей обработке тиогликолем дает 0,1 *г* этиленмеркапталя **II**, т. пл. 128—129° (разл.). К 0,53 *г* этиленмеркапталя **I** в 4 *мл* пиридина при 0° добавляют 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$, через 12 час ($\sim$20°) получают 0,6 *г* этиленмеркапталя 2,3,4,5-тетра-ацетил-6-дезокси-6-йод-D-глюкозы (**IV**), т. пл. 114—115°, $[\alpha]^{24}$ *D* —10,6°. При ацетилировании в этих условиях 1,4 *г* этиленмеркапталя **II** дают 0,6 *г* этиленмеркапталя 2,3,4,5-тетра-ацетил-6-тозил-D-глюкозы, т. пл. 102—104°, 0,16 *г* которого при кипячении (30 мин.) с 0,6 *г* NaJ в 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ образуют 0,1 *г* **IV**. Ацетилирование 0,15 *г* дибензилмеркапталя **I** посредством $(CH_3CO)_2O$ в пиридине приводит к 0,1 *г* дибензилмеркапталя 2,3,4,5-тетра-ацетил-6-дезокси-6-йод-D-глюкозы, т. пл. 67—69°. $[\alpha]$ *D* указаны для пиридина. Все в-ва перекристаллизованы из спирта. Л. Песи

4726. N-глюкозиды поливиниламина и их перегруппировка по типу Амадори. Михель, Бюнинг (N-Glucoside des Polyvinylamins und deren Amadori-Umlagerung. Micheel Fritz, Büning Robert), Chem. Ber., 1957, 90, № 8, 1606—1611 (нем.)

Изучена р-ция поливиниламина (**I**) с глюкозой, приводящая к образованию поли-N-глюкозидов (ПГ) (см. РЖХим, 1956, 7013), и дальнейшим превращениям ПГ. При обработке **I** D-глюкозой удается до 60% NH_2-групп превратить в N-глюкозидные. ПГ растворимы в воде с сильным набуханием и частичным отщеплением глюкозных остатков (ГО). Часть ГО претерпевает в воде перегруппировку Амадори с образованием остатков 1-дезокси-1-амино-D-фруктозы. Первичные водорастворимые ПГ легко претерпевают в уксуснокислом р-ре перегруппировку Амадори, полученные в-ва вступают в р-ции конденсации с образованием менее растворимых в-в. Конденсация с выделением молекулы воды проходит за счет глюкозидного гидроксила фруктозного остатка и свободной NH_2-группы в той же или соседней цепях **I**. Определены константы седиментации полученных в-в при помощи ультрацентрифуги. Для получения ПГ к р-ру 330 *мг* сухой глюкозы в 30 *мл* абс. CH_3OH прибавляет р-р 78,6 *мг* **I** в 25 *мл* CH_3OH, через 3 дня центрифугируют и промывают ПГ CH_3OH; выход 96%, содержание глюкозы 54%. ПГ практически ионодисперсен. Л. Михайлова

4727. Реакция углеводов с азотсодержащими соединениями. IV. Перегруппировка Амадори в пиридине. Розен, Вудс, Пигман (Reaktionen von Kohlenhydraten mit stickstoffhaltigen Substanzen. IV. Amadori-Umlagerung in Pyridin. Rosen Lawrence, Woods James W., Pigman Ward), Chem. Ber., 1957, 90, № 6, 1038—1046 (нем.)

При нагревании D-глюкозы с аминами в присутствии 0,33 н. HCl получаются продукты перегруппировки Амадори — 1-дезокси-1-аминопроизводные D-фруктозы (ДАФ) с выходом тем бо́льшим, чем выше основность амина. Выходы ДАФ для различных аминов составляют (в %): *n*-толуидин, 67, анилин 55, *n*-броманилин 34, *n*-хлоранилин 33; с *n*-нитроанилином, N-метиланилином, дифениламином и ди-*н*-бутиламином р-ция не происходит. На примере превращения *n*-толуидин-D-глюкозида в 1-дезокси-1-*n*-толуидин-D-фруктозу (**I**), т. разл. 152—153°, $[\alpha]^{23}D$ —24,2° (*c* 1; CH_3OH), показано, что перегруппировке благоприятствует применение р-рителя C_5H_5N и катализатора CH_3COOH (0,377—0,754 н.), выход **I** 53—57% (2 часа, 100°). С HCl в C_5H_5N получаются меньшие выходы вследствие разрушающего действия на **I** (распад на 95% с 0,097 н. HCl за 2 часа при 100°). Р-ция перегруппировки объясняется как случай кислотно-основного катализа, причем CH_3COOH действует в недиссоциированной форме, а HCl в виде соли C_5H_5N (или ее агрегатов). Содержание ДАФ (в пределах 0,4—2 *мг* **I**) определялось титрованием 2,6-дихлорфенолиндофенолом в присутствии избытка NaOH с точностью ±5%. Впервые описан N-(*n*-броманилин)-D-глюкозид, т. разл. 154—155°, $[\alpha]^{23}D$ —64,4° (*c* 0,6; CH_3OH), $[\alpha]^{23}D$ ±26,4° (*c* 0,46; 0,35 н. HCl). Сообщение III см. РЖХим, 56, 43275. В. Векслер

4728. Фосфолипиды. Часть I. Гидролиз некоторых сложных эфиров циклогександиолфосфатов. Браун, Хигсон (Phospholipids. Part I. The hydrolysis of some esters of cyclohexanediol phosphates. Brown D. M., Higson H. M.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2034—2041 (англ.)

Гидролиз фосфатов *цис-* и *транс*-циклогександиолов-1,2 щелочами или к-тами протекает быстрее, чем гидролиз диалкилфосфатов, не имеющих вицинальной OH-группы; это показывает, что гидролиз идет через промежуточную стадию циклич. *цис-* или *транс*-циклогексилиден-1,2-фосфатов. Последние были синтезированы и гидролизовались очень легко, напротив, *цис*-циклогексилиден-1,3-фосфат оказался весьма устойчивым к гидролизу. Сделан вывод, что при гидролизе фосфолипидов, содержащих миоинозит, до моно- или дифосфата инозита имеет место миграция фосфорильной группы. При гидрогенолизе 1,03 *г* соли циклогексиламмония (ЦГАМ) *транс*-2-оксициклогексилбензилфосфата в 25 *мл* спирта над 5%-ным Pd/C (9 час., 20°) получают ЦГАМ *транс*-2-оксициклогексилгидрофосфата (**I**), выход 0.884 *г*, т. пл. 208—211° (из сп.). Р-р **I** пропускают через дауекс-50, Н-форма (Д), фильтрат упаривают досуха, выделяют *транс*-2-оксициклогексилдигидрофосфат (**II**), т. пл. 164—168° (из диоксана). К р-ру 4,05 *г* сухого *цис*-циклогексан-1,2-диола (**III**) в 10 *мл* сухого C_5H_5N прибавляют (—20°, 30 мин., без доступа влаги) $Cl(C_6H_5CH_2O)_2PO$ (**IV**) (из 5,1 *г* дибензилфосфита (**V**)) в CCl_4, через 18 час. (3 часа, —15, —20°; $\sim$15 час., 0°), получают дибензил-*цис*-2-оксициклогексилфосфат (**VI**), выход 62%, т. пл. 64—67° (из петр. эф.). При нагревании (100°) с 1 н. NaOH *цис-* или *транс*-**VI** превращаются в соответствующий монобензиловый эфир. Р-р 0,49 *г* **VI** в 15 *мл* этилового эфира этоксиэтанола нагревают 2 часа (200°) с 0,5 *г* свежесплавленного LiCl, прибавляют 30 *мл* 1 н. NaOH, непрореагировавший **VI** извлекают эфиром; из водн. слоя после подкисления и экстракции $CHCl_3$ получают бензил-*цис*-2-оксициклогексилгидрофосфат. масло; его превращают в соль циклогексиламина (ЦГА) (**VII**), выход 0,19 *г*, т. пл. 187—193° (из сп.-этилацетата). **VII** получают также при гидрогенолизе 1 *г* некристаллич. **VI** над Pd/C, выход 0,91 *г*. 0,43 *г* кристаллич. **VI** гидрируют над 10%-ным Pd/C в 20 *мл* спирта, выделяют стекловидный *цис*-2-оксициклогексилдигидрофосфат (**VIII**); его превращают в соль ЦГА. выход 0,23 *г*, т. пл. 192—204° (из сп.). Ди-Ag-соль **VIII** получают действием р-ра $AgNO_3$ на р-р 0.32 *г* **VIII** в 10 *мл* воды, выход 0,35 *г*. К р-ру 0,5 *г* **III** в 5 *мл* C_5H_5N добавляют 8 *мл* р-ра из 0,5 *мл* $POCl_3$ и 10 *мл* C_5H_5N; через 15 час. (0°) удаляют C_5H_5N, к водн. р-ру остатка прибавляют $Ba(OH)_2$ до pH 10, пропускают CO_2, осадок отделяют, р-р пропускают через Д, фильтрат упаривают (под конец при 0,5 *мм* над KOH), получают кристаллич. **VIII**, выход 0,45 *г*, т. пл. 134—135° (из ацетона). Р-р 115 *мг* сухого ЦГАМ *цис*-2-оксициклогексилгидрофосфата в 5 *мл* $(CF_3CO)_2O$ оставляют на 2 дня без доступа влаги, упаривают в вакууме, маслообразный остаток растворяют в 3%-ном NH_4OH и пропаноле-2; хроматографией на бумаге и возгонкой при 75°/0,5 *мм* выделяют аммониевую соль *цис*-1,2-циклогексилиденфосфата. К р-ру 345 *мг* сухого **VIII** в 5 *мл* сухого

HCON$(CH_3)_2$ (IX) добавляют 217 *мг* дициклогексилкарбодиимида в 5 *мл* IX; через 2 дня отделяют осадок N, N′-дициклогексилмочевины, фильтрат упаривают в вакууме, остаток извлекают водой, р-р доводят до pH 10 ЦГА; при сгущении получают кристаллич. соль ЦГА *цис*-1,2-циклогексилиденгидрофосфата (X), выход 75%, т. пл. 182—188°. Аналогично получают *транс*-X из 120 *мг* II, выход 89 *мг*; хроматографически однородное в-во, плавится не резко. Из 5 *г* *цис*-циклогександиола-1,3 (XI) с IV (из 11,5 *г* V) в CCl_4 получают 12,34 *г* масла. 1,8 *г* масла гидрируют в спирте над 10%-ным Pd/C; р-р продукта р-ции в воде доводят до pH 10 с помощью $Ba(OH)_2$, избыток Ba удаляют CO_2. Из фильтрата выделяют кристаллич. ди-Ва-соль *цис*-1,3-циклогексилиденбисфосфата, выход 0,11 *г*. Ва-соль превращают в к-ту, затем в соль ди-ЦГА, т. пл. 230—245° (разл.; из водн. ацетона). Из маточных р-ров Ва-соли хроматографией на целлюлозе выделяют циклогександиол-1,3-дигидромонофосфат. Из *транс*-XI образуются аналогичные моно- и дифосфаты. К р-ру 0,465 *г* XI в C_5H_5N (0°) прибавляют 3,9 *мл* р-ра, 1 *мл* $POCl_3$ и 9 *мл* сухого C_5H_5N; через 15 час. (20° без доступа влаги) удаляют осадок $C_5H_5N \cdot HCl$, р-р вливают в воду, р-рители отгоняют в вакууме, ионы PO_4^{3-} удаляют в виде Ва-соли, ионы Ba^{2+} — посредством Д, р-р выпаривают досуха (под конец над KOH); получают кристаллич. *цис*-1,3-циклогексилиденгидрофосфат (XII), выход 0,645 *г*, т. пл. 170—172° (из воды). *Цис*-1,3-циклогексилиденметилфосфат (из 74 *мг* XII в 5 *мл* CH_3OH и эфирного р-ра CH_2N_2), выход 50 *мг*, т. пл. 120—127° (из петр. эф.). При р-ции 4 *г* монобензоил-*транс*-циклогександиола-1,3 (Clarke, Owen, J. Chem. Soc., 1950, 2103) с 1 молем IV получают 4,5 *г* неочищ. 3-бензоилоксициклогексилдибензилфосфата (XIII); гидрогенолиз 1 *г* XIII в 50 *мл* спирта над Pd/C приводит, по-видимому, к 3-бензоилоксициклогексилдигидрофосфату (XIV), масло, R_f 0,30. После омыления XIV 0,5 н. NaOH и удаления C_6H_5COOH экстракцией эфиром, водн. слой нейтрализуют ЦГА, выделяют кристаллич. дигидрат *транс*-3-оксициклогексилдигидрофосфата в виде соли ди-ЦГА, т. пл. 200—203° (из сп.), R_f 0,19. 155 *мг* ЦГАМ соли *транс*-2-оксициклогексилбензилгидрофосфата (XV) кипятят 25 час. с 10 *мл* 1 н. NaOH, катионы удаляют Д, получают соль ЦГА *транс*-2-оксициклогексилдигидрофосфата (XVI), выход 102 *мг*. XVI идентифицирован по ИК-спектру и т-ре плавления. Аналогично из *цис*-XV получают *цис*-XVI. Приведены значения R_f в 2 системах растворителей.

А. Лютенберг

4729. Синтез глюкозамин-6-фосфата. Андерсон, Персивал (The synthesis of glucosamine 6-(dihydrogen phosphate). Anderson J. M., Percival Elizabeth), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 814—819 (англ.)

Глюкозамин-6-фосфат (I) синтезирован по следующей схеме: N-ацетил-D-глюкозамин (II) → 1,3,4 — триацетил-N-ацетил-6-трифенилметил-β-D-глюкозамин (III) ⟶ 1,3,4-триацетил-N-ацетил-β-D-глюкозамин (IV) ⟶ 1,3,4-триацетил-N-ацетил-(дифенилфосфат)-β-D-глюкозамин (V) → 1,3,4-триацетил-N-ацетил-6-фос-фат-β-D-глюкозамин (VI) → I. Строение I доказано окислением его $NaJO_4$ (теоретич. расход окислителя 4 моля—3,9 моля практич., отсутствие CH_2O в продуктах окисления). Исходный II, т. пл. 209—210° (разл.), $[\alpha]^{18} D$ +41°. Р-р 75 *г* II в 500 *мл* C_5H_5N в присутствии 8 *г* безводн. $CaSO_4$ нагревали 20 мин. до 100° с 98 *г* $(C_6H_5)_3CCl$, добавили 150 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и после стояния выделили III, выход 85%, $[\alpha]$ *D* +33° (*c* 1), т. пл. 189—191°; кристаллосольват III с CCl_4 теряет р-ритель при 100—110°, т. пл. 187—189°, $[\alpha]$ *D* +22° (*c* 1,4). Выделены также α-аномер III, т. пл. 154—156°, $[\alpha]$ *D* +97° (*c* 1,2), и 3,4-диацетил-N-ацетил-1,6-ди-(трифенилметил)-D-глюкозамин (VII), т. пл. 254—256°, $[\alpha]$ *D* —29° (*c* 1,0). Из 1,01 *г* VII нагреванием в 18 *мл* лед. CH_3COOH (1 час, 100°) и добавлением 12 *мл* воды получен 3,4-диацетил-N-ацетил-α-D-глюкозамин (VIII), выход 38%, т. пл. 186—187°, $[\alpha]$ *D* +75° (*c* 0,9), $[\alpha]^{18}$ *D* +65° (5 мин., *c* 1,0; вода) → +35° (8 час.). Действием лед. CH_3COOH на III получено 43% VIII. Действием на р-р III в CH_3COOH р-ром HBr (1 мин., при охлаждении) получено 67% IV, т. пл. 175—176°, $[\alpha]^{18}$ *D* +5,5° (*c* 1,6), $[\alpha]^{18}$ *D* +18° (*c* 1,1; вода); 6-толуолсульфо-IV, т. пл. 170—171°, $[\alpha]$ *D* +16° (*c* 1,1). Из 11 *г* IV в 45 *мл* C_5H_5N и 9,35 *г* дифенилхлорфосфата в присутствии безводн. $CaSO_4$ при 0° получили 11,8 *г* V, т. пл. 144—145°, $[\alpha]$ *D* +25° (*c* 0,7). V гидрировали над PtO_2 и получили 75% VI, т. пл. 166—168° (разл.), $[\alpha]^{19}$ *D* +25° (*c* 1,0; вода). Гидролизом 1 н. H_2SO_4 (2,5 часа, 100°) получили Ва-соль I, $[\alpha]^{18}$ *D* +53° (*c* 0,3; вода, pH 2,5). После удаления Ba и осаждения спиртом получили 45% I, т. пл. 170—180° (разл.), $[\alpha]$ *D* +54° (*c* 0,5 гидрата; вода). $[\alpha]$ *D* определены при 20° в $CHCl_3$. А. Юркевич

4730. Строение барбалоина и изобарбалоина. Барнс, Холфелд (The structure of barbaloin and isobarbaloin. Barnes R. A., Holfeld Winfried), Chemistry and Industry, 1956, № 33, 873—874 (англ.)

Сравнение ИК- и УФ-спектров стереоизомерных барбалоина (I) и изобарбалоина (II) со спектрами 10-(1,5-ангидроглюкозил)-хризацин-9-антрона показало, что первые, по-видимому, являются производными хризацин-9-антрона, $C_{14}H_{10}O_3$ (III) и углеводный остаток в I и II присоединен к $C_{(10)}$ связью C — C. Вторым заместителем при $C_{(10)}$, по мнению авторов, является H, а не CH_3, как предполагалось ранее (РЖХим, 1957, 23215). Прямым бромированием III получен 10-бром-III, дающий с CH_3OH 10-метокси-III. Алкилированием Na-соли III действием C_2H_5Br получен 10-этил-III.

Р. Топштейн

4731. Тетра-хлорфенилуретаны D-метилглюкозидов. Вулф, Меллис (Methyl D-glucoside tetra-(chlorocarbanilates). Wolff I. A., Mellies R. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 20, 5449—5450 (англ.)

Из α- и β-D-метилглюкозидов (Г) и *о*- и *м*-хлорфенилизоцианатов в пиридине получены изомерные тетра-*о*- и *м*-хлорфенилуретаны. Перечисляются: тип Г, положение хлора в ядре, т-ра плавления (при нагревании 1°/мин.), р-ритель для кристаллизации, $[\alpha]^{25}D$ в пиридине ($c \approx 1$), $[\alpha]^{25}D$ в морфолине ($c \approx 1$): α, *о*-, 139,5—140,5°, абс. спирт, +83,6°, +50,4°; α, *м*-, 208.5—210,5°, ацетон-гептан, метанол-вода, +79,1°, +52,2°; β, *о*-, 202—205°, ацетон-вода, *н*-бутанол, +3,5, —1,3°; β, *м*-, 223—226°, спирт-вода, +6,3°, —3,0°, орто-изомеры лучше растворимы, нежели мета-изомеры, в $CHCl_3$, бензоле, что объясняется эффектом клешнеобразования. Предыдущее сообщение о трихлорфенилуретанах крахмала см. J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 3061. В. В.

4732. Тетра-О-метил-D-глюкопираноза из О-метилцеллюлозы. Мак-Гилври (Tetra-O-Methyl-D-glucopylanose from O-methylcellulose. McGilvray D. I.), Text. Res. J., 1955, 25, № 6, 568 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 59193.

4733. ИК-спектры харонинсерной кислоты, хондроитинсерной кислоты и некоторых сходных полисахаридов. Наканиси, Такахаси, Эгами (Infrared spectra of charoninsulfuric acid, chondroitinsulfuric acid, and some related polysaccharides. Nakanishi Koji, Takahashi Noriko, Egami Fujio), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 3, 434—438 (англ.)

Изучение ИК-спектров харонинсерной к-ты (I) и

Charonia lampas и в-в, полученных в результате фракционирования I (РЖХим, 1957, 15536), подтверждает предыдущие исследования, проведенные хим. методами. Полученные спектры сравнены с ИК-спектрами целлюлозы, амилозы, декстрина, сульфатцеллюлозы, сульфата картофельного крахмала и хондроитинсерной к-ты (II) из хряща акулы. Показано, что II идентична с к-той, выделенной из бычьих клеток. А. Ю.

4734. **Олигосахариды сладкого рожка** ***Ceratonia siliqua*** **L. Выделение примверозы и цератозы. Валленфельс, Леман** (Die Oligosaccharide des Johannisbrotes (Ceratonia siliqua L.) Isolierung von Primverose und Ceratose. Wallenfels Kurt, Lehmann Jochen), Chem. Ber., 1957, **90**, № 6, 1000—1007 (нем.)

Водный экстракт мякоти зрелых плодов *Ceratonia siliqua* L. упаривают в вакууме до сиропа, разбавляют водой и пропускают через амберлит IR-120 и IR-4в. Хроматографией на кизельгуре/С разделяют монозы и олигосахариды; монозы вымывают водой, олигосахариды —30%-ным спиртом; упаренные элюаты хроматографируют на бумаге (РЖХим, 1953, 8612). Найдены моносахариды: ксилоза, глюкоза (I), фруктоза (II), мальтоза, сахароза (III), лактоза; восстанавливающие дисахариды; 0,1% ксилозидоглюкозы (IV), т. пл. 190—192° (из 80%-ного сп.), $[\alpha]^{23}D$ —1,5° (*c* 3,5; вода); 0,05% фруктозидоглюкозы или цератозы (V), описанной впервые, $[\alpha]^{23}D$ +21° (*c* 2,8; вода). **IV** идентична примверозе. Гептаацетат **IV**, т. пл. 204° (из сп.), не дал депрессии в смеси с гептаацетатом примверозы. Идентичны также хроматограммы **IV** и примверозы и их бензиламинопроизводных. **V** и его ацетат не удалось получить в кристаллич. виде. Азобензолсульфонилгидразон **V** (при кипячении р-ра **V** в CH_3OH и ацетонитриле с р-ром азобензолсульфонилгидразина в тех же р-рителях), т. разл. 160—163° (из C_5H_5N-CH_3OH, 3:1). Действием хлорида азобензолкарбоновой к-ты на **V** в сухом C_5H_5N образуется сложный эфир цератозооктаазобензолкарбоновой к-ты, выход 19%, т. пл. 270—273° (разл.; из диоксана, после хроматографии на Al_2O_3). Установлено, что во время созревания плодов *C. siliqua* кол-во сахаров возрастает в следующем порядке: апрель I; май I, II; июнь I, II, III; IV появляется только в августе; V — в зрелых плодах. А. Лютенберг

4735. **О природных веществах, подавляющих митоз. Сообщение 7. Лигнанглюкозиды из** ***Podophyllum peltatum*** **L. Вартбург, Англикер, Ренц** (Lignanglucoside aus *Podophyllum peltatum* L. 7. Mitt. über mitosehemmende Naturstoffe. Wartburg A. Von, Angliker E., Renz J.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 5, 1331—1357 (нем.; рез. англ.)

Из американского *P. peltatum* L. выделены и идентифицированы лигнанглюкозиды (ЛГ), обладающие антимитотич. активностью: подофиллотоксин-β-D-глюкозид, $C_{28}H_{32}O_{13}$ (I), β-пельтатин-β-D-глюкозид, $C_{28}H_{32}O_{13}$ (II), 4'-деметилподофиллотоксин-β-D-глюкозид, $C_{27}H_{30}O_{13}$ (III), и α-пельтатин-β-D-глюкозид, $C_{27}H_{30}O_{13}$ (IV). Разработана методика разделения и очистки ЛГ посредством многократной хроматографии. I, II и III аморфны, IV — кристалличен. I, II, III, IV: выход (из расчета на высушенное сырье) в %: 1, 0,5—1, 0,05—0,1, 0,5—1,5; т. пл. 152—154°, 156—159°, 165—170°, 168—170°; $[\alpha]^{20}D$ в CH_3OH и C_5H_5N —76° и —117°, —123° и —169°, —81° и —123°, —129° и —174°; I, II и III идентифицированы в виде кристаллич. ацетатов; тетраацетат I, т. пл. 133—134°, $[\alpha]^{20}D$ —89,7° (*c* 0,636; хлф.); тетраацетат II, т. пл. 158—160° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —93,2° (*c* 0,637; хлф.); пентаацетат III, т. пл. 167—169° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —76,2° (*c* 0,72; хлф.). Пентаацетат IV, т. пл. 222—223° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —96° (*c* 0,625; хлф.). I и III при кипячении их р-ров в CH_3OH с NH_3 дают соответственно пикроподофиллин-β-D-глюкозид, т. пл. 231—233° (252—254°) (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —10,9° (*c* 0,549; C_5H_5N), и 4'-деметилпикроподофиллин-β-D-глюкозид, т. пл. 274—278° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20}D$ —15,9° (*c* 0,565; C_5H_5N). Строение ЛГ установлено их расщеплением эмульсином. Агликоны, выделенные из II, III и IV, идентифицированы соответственно как β-пельтатин (V), т. пл. 238—241° (из абс. сп.), $[\alpha]^{20}D$ —122,9° (*c* 0,578; хлф.); ацетат V, т. пл. 231—232° (из абс. сп.), $[\alpha]^{20}D$ —128,6° (*c* 0,692; хлф.); 4'-деметилподофиллотоксин (VI), т. пл. 250—252° (из сп.; спекание при 246°), $[\alpha]^{20}D$ —131,1° (*c* 0,503; хлф.); диацетат VI, т. пл. 230—231° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —130,4° (*c* 0,698; хлф.), и α-пельтатин (VII), т. пл. 242—246° (из абс. сп.; спекание при 236°), $[\alpha]^{20}D$ —124,8° (*c* 0,5; хлф.); диацетат VII, т. пл. 233—234° (из абс. сп.), $[\alpha]^{20}D$ —113,3° (*c* 0,597; хлф.). Из VI получен 4'-деметилпикроподофиллин, т. пл. 230—236° (из 75%-ного CH_3OH); после высушивания в высоком вакууме (80°) т. пл. 218—220°, $[\alpha]^{20}D$ +9,3° (*c* 0,592; ацетон). Углевод всех ЛГ идентифицирован через α-метил-D-глюкозид как глюкоза. Положение углеводного остатка в III и IV подтверждено метилированием (CH_2N_2) с образованием соответственно I и II. Приведены кривые ИК- и УФ-спектров I, II, III и IV и УФ-спектры для V, VI и тетраацетата II. Приведены также цветные р-ции ЛГ с р-ром $FeCl_3$, с $FeCl_3$ по Келлеру — Килиани и с H_2SO_4 по Либерману. Сообщ. VI см. РЖХим, 1957, 19385. Р. Топштейн

4736. **Растительные камеди семейства** ***Khaya*****. Строение камеди из** ***Khaya grandifolia*****. Аспиналл, Херст, Матесон** (Plant gums of the genus *Khaya*. The structure of *Khaya grandifolia* gum. Aspinall G. O., Hirst E. L., Matheson N. K.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 989—997 (англ.)

Изучен состав и строение камедей из красного дерева Западной Африки *Khaya grandifolia* (К-1) и из *Khaya senegalensis* (К-2). При гидролизе К-1 2н. H_2SO_4 образуется 18% D-галактозы (I), 15% L-рамнозы (II) и 1% L-арабинозы. Остаток после гидролиза (52%) представляет смесь кислых олигосахаридов-2-D-галактуронозил-L-рамнозы, 4-(4-метил-D-глюкуронозил-)-D-галактозы, D-галактуронозил-(1 → 2)-L-рамнозил-(1 → 4)-D-галактозы и других в-в. Из метилированного К-1 после гидролиза и фракционирования на колонке с целлюлозой выделены 2,3,4,6-тетраметил-D-галактоза, 2,3,6-триметил-D-галактоза (III), 3-метил-L-рамноза (IV), диметилгалактоза и смесь кислых в-в; последние подвергнуты метилированию, восстановлению $LiAlH_4$ и гидролизу, в результате найдены III, IV, 2,3,4-триметил-D-глюкоза (V) и 2,3-диметил-D-галактоза (VI). V и VI образуются при восстановлении 2,3,4-триметил-D-глюкуроновой к-ты и 2,3-диметил-D-галактуроновой к-ты. Установлено, что К-1 состоит в основном из остатков I и II, D-галактуроновой к-ты (VII) и 4-O-метил-D-глюкуроновой к-ты (VIII) (все в пиранозной форме) в соотношении 3 : 2 : 4 : 1. Предложена структурная формула К-1.

```
—(4—VII—1)— (2-II-1)—(4-I-1)—(4-VII-1)—(2-II-1)—(4-VII-1)ₙ—
                        4                           4
                        |                           |
                      (1-I)                 (1-I-4)—(1-VIII)
```

Найдено также, что К-2 состоит из тех же сахаров, что и К-1, но в ином соотношении. А. Юркевич

4737. **Моноокись мирцена в синтезе Гриньяра. Пигулевский Г. В., Андрова Н. А.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 2, 375—377

Взаимодействием окиси мирцена (I) с CH_3MgJ получен не ожидаемый 2,3-диметил-6-метиленоктен-7-ол-2, а 2,3-диметил-6-метиленоктадиен-2,7 (II), т. кип. 44°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4740, d_4^{20} 0,8095, строение которого подтверждено спектром комб. расс. и озонолизом в $(CH_3)_2CO$. Из 100 *г* I получено 35 *г* II. Окись тетрагидромирцена (III), полученная гидрированием I над PtO_2 (выход 17 *г*

III из 20 *г* I) имеет т. кип. 65—66°/23 *мм*, $n^{20}D$ 1,4278, d_4^{20} 0,8321, с CH_3MgJ, дает углеводород $C_{11}H_{22}$, т. кип. 40—42°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4360, d_4^{20} 0,7640, являющийся, по-видимому, 2,3,6-триметилоктеном-2. Приведены спектры комб. расс. II и III. С. Кустова

4738. Об оптической активности линалоола и линалилацетата мускатного шалфея *Salvia Sclarea* L. **Нав** (Sur l'activité rotatoire optique du linalol et de l'acétate de linalyle chez la sauge sclarée (*Salvia Sclarea* L.). Naves Yves-René), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 4, 547—550 (франц.)

По ИК- и УФ-спектрам, поверхностному натяжению и диэлектрич. постоянной установлено, что экстракт мускатного шалфея (*Salvia Sclarea* L.) содержит *l*-линалоол (I) (выход 1%, $[\alpha]^{20}D$ —20,35° и ацетат I (выход 6%, $[\alpha]^{20}D$ —8,95°), которые при перегонке дают рацематы. Приведены ИК-спектры α- и β-линалоола и их ацетатов. С. Кустова

4739. О присутствии β-фелландрена в терпентинном масле из французских Ланд. Роммер (Sur la présence de β-phellandrène dans l'essence de térébenthine des Landes. Rommert Lucie), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 11, 1509—1512 (франц.)

Установлено, что в высококипящих фракциях терпентинного масла из французских Ланд содержатся дипентен (идентифицирован через тетрабромид) и β-фелландрен, идентифицированный через нитрозохлорид, нитрозит по УФ-спектру и спектру комб. расс. Приведены колич. данные разгонки и соответствующие кривые. С. Кустова

4740. О строении пироненов. Тищенко Д., Сумм Н., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 2, 379—384

Поставлена под сомнение достоверность структур, приписанных ранее пироненам (Dupont, Bull. Soc. Chim., 1949, 309). При окислении $KMnO_4$ в ацетоне 50 *г* так называемого β-пиронена (I) (получен термич. изомеризацией аллооцимена, т. кип. 63—64°/20 *мм*, d_4^{20} 0,847, $n^{20}D$ 1,4804) выделено 20 *г* γ,γ-диметил-δ,ε-дикетокапронового альдегида, 8 *г* соответствующей к-ты, 10 *г* CH_3COOH, 2 *г* HCOOH, много CO_2, 3 *г* диметилянтарной и 4,5 *г* α,α-диметиллевулиновой к-ты; при озонолизе I получено $^1/_3$ *г-моля* CH_2O и HCOOH, 1 *г-моль* CH_3COOH, дикетоальдегид $C_9H_{14}O_3$ и к-та $C_9H_{14}O_4$. На основании этих данных сделан вывод, что I является смесью более 80% 1,1,3-триметил-2-метиленциклогексена («γ-пиронен» Дюпона) и менее 20% 1,1,2,3-тетраметилциклогексадиена-2,4 («β-пиронен» Дюпона). В. Черкаев

4741. К исследованию окиси пулегона. Пигулевский Г. В., Миронова И. К., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 4, 1101—1103

Окислением пулегона гидроперекисью бензоила получена окись пулегона (I), т. кип. 137—138°/24 *мм*, т. пл. 43—45°, $[\alpha]D$ +10,28°; $[\alpha]j$ +11,08°; $[\alpha]v$ +13,61°. При нагревании (200°, 10 час) I переходит в жидкую модификацию с $[\alpha]D$ +35,08°; $[\alpha]j$ +44,09°; $[\alpha]v$ +50,45°, являющуюся, по-видимому, диастереоизомером I. Спектры обеих модификаций различаются лишь интенсивностью некоторых линий. В. Черкаев

4742. О реакции *d*-1,2-эпоксипинана с порошкообразным натрием. Кучинский, Хабудзинский (O reakcji *d*-1,2-epoksypinanu ze sproszkowanym sodem. Kuczyński Henryk, Chabudziński Zenon), Roczn. Chem., 1956, **30**, № 3, 773—780 (польск.; рез. нем.)

При изомеризации *d*-1,2-эпоксипинана (I) порошкообразным Na образуются *d*-α-пинан (II) (48,2%), 1-пинокарвеол (III) (23,3%), *d*-*транс*-пинокамфон (IV) (6,4%) и небольшое кол-во неидентифицированного сложного эфира с т. пл. 116—117°. Суспензию 46 *г* раздробленного Na в 600 *мл* C_6H_6 и 152 *г* I кипятили 30 час., причем прореагировало только 25% Na. Бензольные экстракты продуктов р-ции фракционировались в вакууме. II идентифицирован через нитрозохлорид, т. пл. 106°, IV через семикарбазон с т. пл. 227°. Из последнего нагреванием с насыщ. р-ром $(COOH)_2$ получен IV. III идентифицирован через кислый фталат, т. пл. 116°, омыление которого 10%-ным NaOH дало III, т. кип. 93°/13 *мм*, d_4^{20} 0,9781, $n^{20}D$ 1,4989, $[\alpha]^{20}D$ —49,85°. Окислением III смесью Бекмана получен *l*-пинокамфон. J. Wolf

4743. О синтезе ионона. Сюй Гуань-цюнь (紫羅蘭酮製備討論·徐冠羣), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 7, 333—339 (кит.)

4744. Дополнение к статье: Сюй Гуань-цюнь «О синтезе ионона». Хуан Вэй-юй (關於「紫羅蘭酮製備討論」的補充. 黃渭漁), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 9, 411—413 (кит.)

4745. О терпенах LXXII. Получение чистых веществ α- и β-санталанового рядов. Героут, Яролим, Плива. LXXIII. О *цис*- и *транс*-бицикло-(0,3,5)-декане. Шорм, Романюк. LXXIV. Юненол, новый сесквитерпеновый спирт из можжевелового эфирного масла. Мотль, Героут, Шорм (On terpenes. LXXII. Preparation of pure compounds of the α- and β-santalene series. Herout V., Jarolim V., Plíva J. LXXIII. *Cis*- und *trans*-Bicyclo (0,3,5) decan. Šorm F., Romaňuk M. LXXIV. Junenol, ein neuer Sesquiterpen-alkohol aus Wacholderbeeröl. Motl O., Herout V., Šorm F.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 3, 773—778 (англ.; рез. русск.); 779—784, 785—792 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 44658—44660.

4746. Новые кристаллические производные гумулона. Давид, Дюшмен (Nouveaux dérivés cristallisés de l'humulone. David Serge, Duchemin Jeanne), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11-12, 1634—1635 (франц.)

Дополнительно к известному кристаллич. производному (КП) гумулона (I) с *о*-фенилендиамином (Wöllmer, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1916, 49, 780) смешением эквимолярных кол-в ~ 20%-ного р-ра I в C_6H_6 и конц. р-ра диамина (~80°, 25 мин.) получен ряд КП I, позволяющих отделить I от его природных спутников (перечисляются исходный диамин, т. пл. КП в °С (р-ритель)): 1,2-диамино-4-метилбензол, 122 (бзл.); 1,2-диамино-4,5-диметилбензол, 133 (бзл.); 1,2-диамино-4-метоксибензол, 99 (бзл.); 2,6-диаминопиридин, 142 (сп.). Невозможность получения КП I с 4-нитро-, -бром-, и -хлор-1,2-фенилендиаминами, 1,2- и 1,8-нафтилендиаминами и 9,10-диаминофенантреном объяснено низкими значениями pK_a этих в-в и частично пространственными затруднениями. А. Сергеев

4747. Неоабиетиновая кислота — первичная кислота живицы сосны обыкновенной. Бардышев И. И., Кохомская В. В., Ухова Л. И., Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 4, 653—654

Из живицы сосны обыкновенной *Pinus silvestris* через соль (I) с $(C_2H_5)_2NH$ выделена неоабиетиновая к-та (II), т. пл. 177,5—179°, $[\alpha]D$ +175°; I, т. пл. 154—157° (из ацетона), $[\alpha]D$ +121°. Приведены УФ-спектры исходной смеси смоляных к-т (III — смесь), III после удаления левопимаровой к-ты, I, II и соли III с $(C_2H_5)_2NH$ на различных стадиях перекристаллизации. С. Кустова

4748. Химия и стереохимия бутироспермола — тетрациклического тритерпеноида. Спринг (The chemistry and stereochemistry of butyrospermol, a tetracyclic triterpenoid. Spring Frank S.), Rec. Chem. Progr., 1957, 18, № 2, 102—108 (англ.)

Обзор. Библ. 13 назв.

4749. Тритерпеноиды. IV. Выделение новых тритерпенов из *Barringtonia acutangula* Gaertn. Манти, Баруа (Triterpenoids. IV. Isolation of new triterpe-

nes from *Barringtonia acutangula* Gaertn. Maiti P. C., Barua A. K.), Sci. and Culture, 1957, 22, № 9, 516 (англ.)

Из семян *Barringtonia acutangula* Gaertn. выделена смесь сапонинов и подвергнута кислому гидролизу. Из нейтр. фракции выделено два новых сапогенина, названных акутагенолом A, т. пл. 249°, $[\alpha]^{30}D$ +6° (хлф.) и акутагенолом B (I), т. пл. 306—312°, $[\alpha]^{26}D$ +39,5° (диоксан); пентаацетат **I**, т. пл. 217°, $[\alpha]^{30}D$ +8° (сп.); пентабензоат **I**, т. пл. 312—315°, $[\alpha]^{26}D$ +22,6° (диоксан). Из кислой фракции после этерификации CH_2N_2 получены известный метиловый эфир баррингтогеновой к-ты, т. пл. 253—254°, и метиловый эфир неизвестной к-ты, $C_{31}H_{50}O_4$, т. пл. 301—303°, названной акутагеновой. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 30769. С. Ананченко

4750. Химия тритерпенов и родственных соединений. Часть XXX. Относительная устойчивость кольца *A* ненасыщенных углеводородов, приготовленных из 3,4-диметилхолестана и 3-метил-24-норурсена-12. Битон, Холсалл, Джонс, Филлипс (The chemistry of the triterpenes and related compounds. Part XXX. The relative stabilities of ring-*A* unsaturated hydrocarbons derived from 3:4-dimethylcholestane and 3-methyl-24-norurs-12-ene. Beton J. L., Halsall T. G., Jones E. R. H., Phillips P. C.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 753—765 (англ.)

Реакция (120 час., 20°) холестанона с C_2H_5OCOH и CH_3ONa в эфире-CH_3OH привела к 2-оксиметиленхолестанону-3 (I), т. пл. 180—181° (из хлф.-CH_3OH) (все т-ры плавления исправлены). Кипячением (7,5 часа) 10 *г* **I** и 12 *г* триметилендитолуол-*n*-тиосульфоната в спирте в присутствии 25 *г* CH_3COOK получена смесь, из которой после хроматографирования на Al_2O_3 выделен 3-кетохолестан-2-спиро-2′-(1′,3′-дитиан) (II), выход 7,4 *г* (вымыт C_6H_6), т. пл. 182—183° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +114° (*c* 1,5). Горячая смесь 10 *г* **II** в C_6H_6 и р-ра 1,08 моля *трет*-C_4H_9OK в *трет*-C_4H_9OH обработана 6 *мл* CH_3J, продукт хроматографирован на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-петр. эфир (1:1) вымыты 4,4-диметил-3-кетохолестан-2-спиро-2′-(1′,3′-дитиан) (III), выход 17%, т. пл. 128—129° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ −19° (*c* 1,52); 4α-метил-3-кетохолестан-2-спиро-2′-(1′,3′-дитиан) (IV), выход 48%, т. пл. 127—130° и 159—162° (из хлф.-CH_3OH), после сублимации т. пл. 160—161°, $[\alpha]^{20}D$ +70° (*c* 1,73); 4β-метил-3-кетохолестан-2-спиро-2′-(1′,3′-дитиан) (V), выход 8%, т. пл. 161—162° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +89° (*c* 1,21). Кипячением **III** в спирте в присутствии скелетного Ni и последующим окислением $Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH синтезирован 4,4-диметилхолестанон-3, т. пл. 100—101° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +8° (*c* 1,42). Аналогично 10 *г* **IV** переведены в 5,76 *г* 4α-метилхолестанона-3 (VI), т. пл. 122—122,5° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +25° (*c* 2,17; хлф.), а 760 *мг* **V** — в 455 *мг* 4β-метилхолестанона-3 (VII), т. пл. 125—127° (из CH_3COOH), $[\alpha]^{20}D$ +36° (*c* 1,71). В условиях метилирования **V** изомеризуется в **IV**, чем подтверждается *A*-ориентация 4-CH_3-группы в **V** и *Э*-ориентация ее в **IV**. Изомеризовать **VII** в **VI** не удалось, по-видимому, из-за преимущественной енолизации 3-C=O-группы в сторону $C_{(2)}$, так как в **VII** отсутствует *A*-ориентированный H-атом у $C_{(4)}$. Р-ция 455 *мг* **VII** с CH_3MgJ привела к смеси, из которой хроматографированием на Al_2O_3 выделены 3β,4β-диметилхолестанол-3α (VIII), выход 48% (вымыт C_6H_6-эф., 1:1), т. пл. 126,5—128° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +27° (*c* 1,34), и 3α,4β-диметилхолестанол-3β (вымыт эф.-CH_3OH, 19:1), т. пл. 135—137°, $[\alpha]^{20}D$ +28° (*c* 1,58). Аналогично из 5,6 *г* **VI** синтезированы 3β,4α-диметилхолестанол-3β (IX), выход 70%, т. пл. 133—134° (из CH_3OH), и 3α,4α-диметилхолестанол-3β (X), выход 30%, т. пл. 142—143,5° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +27° (*c* 2,72). Дегидратация **X** с $POCl_3$ в пиридине привела к 4α-метил-3-метиленхолестану (XI), т. пл. 66—67° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ +12,5° (*c* 2,17). Дегидратацией **IX** с свежеперегнанным $SOCl_2$ в C_6H_6 (условия *цис*-отщепления) получен 3,4α-диметилхолестен-2 (XII), т. пл. 111,5—113° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ +20° (*c* 1,1), а дегидратацией **IX** с $POCl_3$ в пиридине (условия *транс*-отщепления) синтезирован 3,4-диметилхолестен-3 (XIII), т. пл. 106,5—108° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ +5° (*c* 0,57). Дегидратация **VIII** с $POCl_3$ в пиридине привела к продукту с т. пл. 75—80°, состоящему в основном из 3,4β-диметилхолестена-2 (XIV). Структура **XIII** подтверждена окислением с OsO_4 в 3β,4β-диметилхолестандиол-3α,4α (XV), т. пл. 162,5—163° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +1,3° (*c* 2,39). Окислением последнего с помощью HJO_4 получен 2-ацетил-2,3-секохолестанон-4, т. пл. 99—100,5° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +10° (*c* 1,23), который при адсорбции на Al_2O_3 циклизуется в 2-ацетил-3-метил-A-норхолестен-2 (XVI) (вымыт C_6H_6-эф., 4:1), т. пл. 105—108° (из водн. CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон **XVI** (XVII), т. пл. 225—227,5°. Дегидратация **XV** с $POCl_3$ в пиридине привела к 3-метил-4-метиленхолестену-2 (XVIII), т. пл. 92—99° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ +85° (*c* 0,85), что подтверждает *Э*-ориентацию 4-OH-группы в **XV**. Изомеризацией **XI**, **XII** или **XIII** (20°, 96 час.) под влиянием 10%-ного р-ра H_2SO_4 в спирте и C_6H_6 получена, как показано спектральным анализом, одна и та же смесь, состоящая из 35—40% **XII** и 60—65% **XIII**, что говорит о приблизительно равных энергиях образования обоих углеводородов и неустойчивости экзоциклической двойной связи. Аналогичные превращения проведены и в ряду урсана. Окислением 13 *г* β-босвелловой к-ты CrO_3 в CH_3COOH и последующим декарбоксилированием получен нор-β-босвелленон (XIX), выход 4,25 *г* (очищен хроматографированием на Al_2O_3, вымыт C_6H_6), т. пл. 194—196° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +120° (*c* 0,62). Р-ция 1,7 *г* **XIX** с CH_3MgJ привела к смеси, из которой хроматографированием на Al_2O_3 выделены 3β-метил-24-норурсен-12-ол-3α (XX), выход 1,42 *г* (вымыт петр. эф., C_6H_6, и эф.), т. пл. 85—88° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +95° (*c* 0,83), и 3α-метил-24-норурсен-12-ол-3β (XXI), выход 0,34 *г* (вымыт эф.-CH_3OH, 95:5), т. пл. 191—192° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +107° (*c* 0,67). Р-цией с дикетеном **XXI** переведен в ацетоацетат с т. пл. 145—147° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +106° (*c* 1,3). При дегидратации ($POCl_3$ в пиридине) **XX** дает 3-метил-24-норурсадиен-3,12 (XXII), т. пл. 129—131° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +123° (*c* 0,86), а **XXI** переходит в 3-метилен-24-норурсен-12 (XXIII), т. пл. 150—151° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +109° (*c* 0,54). Дегидратация **XX** с $SOCl_2$ в C_6H_6 привела к 3-метил-24-норурсадиену-2,12 (XXIV), т. пл. 145—148° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +135° (*c* 0,64). Р-цией 0,48 *г* **XXIV** с OsO_4 синтезирована смесь изомерных гликолей, которая окислена CrO_3 в разб. H_2SO_4. Продукт р-ции (выход 110 *мг*) обработан CH_2N_2. Получен метиловый эфир 3-метил-3-кето-24-нор-2,3-секоурсен-12-карбоновой-21 к-ты (XXV), т. пл. 108—110° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +118° (*c* 0,4). Кислотная изомеризация **XXII** привела к смеси, которая, судя по данным спектрального анализа, состоит из приблизительно равных кол-в **XXII** и **XXIV**. Р-цией 1 *г* холестанона-3 с CH_3MgJ получена смесь, из которой хроматографированием на Al_2O_3 выделены 3β-метилхолестанол-3α (XXVI), выход 510 *мг* (вымыт эф.), т. пл. 128,5—129° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +26° (*c* 1,15), и 3α-метилхолестанол-3β (XXVII), выход 380 *мг* (вымыт CH_3OH-эф., 1:9), т. пл. 148—150° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{20}D$ +38° (*c* 0,6). Строение **XXVI** и **XXVII** доказано дегидратацией: из **XXVI** с $POCl_3$ в пиридине получен 3-метилхолестен-2 (или 3) (XXVIII), т. пл. 83—84° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +65° (*c* 1,5); **XXVII** в тех же условиях дал смесь 3-мети-

ленхолестана и XXVIII. β-Амирин дегидратирован с $SOCl_2$ в C_6H_6 в олеанадиен-2,12, т. пл. 147—149° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ +145° (*c* 0,5). Аналогично лупанол дал лупен-2, т. пл. 189—191°, $[\alpha]^{20}D$ +13,5° (*c* 0,95). 2-Оксиметиленлупен-20-он-3 (0,46 *г*, т. пл. 220—225°) превращен аналогично I в 315 *мг* Δ^{20}-3-кетолупен-2-спиро-2′-(1′,3′-дитиан) (**XXIX**), т. пл. 257—258,5° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —14,4° (*c* 5,53). Приведены данные об УФ-спектрах I, XVI—XIX и об ИК-спектрах III—VII, XI—XIV, XVII, XXIII—XXV, XXVIII и XXIX. $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$. Часть XXIX см. РЖХим, 1957, 44663. Г. Сегаль

4751. Пентациклические тритерпеноиды. Уайт (The pentacyclic triterpenoids. White D. E.), Revs. Pure and Appl. Chem., 1956, 6, № 4, 191—248 (англ.)

Обзор современных данных о пентациклич. тритерпеноидах ряда олеанана, урсана, лупана, тараксерана, 18α-олеанана, тараксастана, фриделана и тритерпеноидов неизвестной структуры. Библ. 269 назв. С. Ананченко

4752. Многоядерные ароматические углеводороды. VII. Синтез 1,2,9-триметилпицена. Филлипс, Тьюитс (Polynuclear aromatic hydrocarbons. VII. The synthesis of 1,2,9-trimethylpicene. Phillips Donald D., Tuites Donald E.), J. Amer Chem. Soc., 1956. 78, № 20, 5438—5441 (англ.)

Синтезирован 1,2,9-триметилпицен (I), оказавшийся отличным от углеводорода с т. пл. 306°, полученного при дегидрогенизации α-амирина. Авторы считают, что строению последнего отвечает ф-ла Спринга (РЖХим, 1957, 4514). К смеси 0,039 моля метилянтарного ангидрида, 0,034 моля метилового эфира γ-(9,10-дигидрофенантрил-2)-валериановой к-ты и 75 *мл* $(CH_2Cl)_2$ добавляют при хорошем охлаждении и перемешивании 0,15 моля безводн. $AlCl_3$ за 10 мин., перемешивают 3 часа при 0° и 24 часа при 20°, разлагают, обрабатывают р-ром Na_2CO_3, подкисляют, извлекают эфиром, получают к-ту (II) — полукристаллич. масса, выход 93%. Смесь 0,046 моля II, 4,4 *г* 10%-ного Pd/C и 100 *мл* абс. спирта встряхивают 24 часа при 60° и давл. 3 *ат*, фильтруют, упаривают, полученное масло содержащее примесь лактона (ИК-спектр), растворяют в эфире, извлекают р-ром Na_2CO_3, подкисляют, извлекают эфиром к-ту (**IIа**), выход 89%, вязкое масло. Для подтверждения строения II 0,0037 моля метилового эфира **IIа** в 15 *мл* C_6H_6 добавляют к C_6H_5MgBr (из 0,064 моля Mg и 0,07 моля C_6H_5Br), кипятят 2 часа, разлагают льдом и к-той, извлекают эфиром, упаривают, растворяют в CH_3OH, содержащем 0,8 *г* NaOH, кипятят 2 часа, выливают в воду, извлекают эфиром,

II—IIб; III—IIIб

II, III R=O, R′=CH_3; **IIа** R=H_2, R′=CH_3; **IIб** R=H_2, R′=CH_3, Δ^9; **IIIа** R=O, R′=H; **IIIб** R=$\langle$OH, CH_3, R′=H

упаривают, остаток нагревают 1 час с 10 *г* $(CH_3CO)_2O$, разлагают водой, неочищ. олефин извлекают, растворяют в CH_3COOH, к которой добавлено при 17° 5 *г* CrO_3 в 15 *мл* 60%-ной CH_3COOH, смесь перемешивают 1 час при 16°, разлагают р-ром $NaHSO_3$, выливают в 100 *мл* 2 н. HCl, извлекают эфиром, промывают к-той, упаривают, полученное масло (0,6 *г*) этерифицируют CH_3OH и хроматографируют на Al_2O_3, продукт обрабатывают р-ром J_2 — KJ и получают CHJ_3, что может быть лишь в случае α-положения CH_3-группы к карбоксилу в **IIа**. Р-р 0,027 моля **IIа** в 25 *мл* *n*-цимола, содержащий 1,1 *г* 10%-ного Pd/C, кипятят 4 часа, фильтруют, упаривают в вакууме, получают к-ту (**IIб**), выход 97% (масло). К 0,047 моля **IIб** добавляют 0,052 моля PCl_5, нагревают 20 мин. до 70°, после охлаждения добавляют 15 *мл* абс. C_6H_6, отгоняют, повторяют отгонку с C_6H_6 еще 2 раза, неочищ. хлорангидрид в 25 *мл* C_6H_6 добавляют при 5° и перемешивании к суспензии 0,063 моля $AlCl_3$ в 50 *мл* C_6H_6, перемешивают 5 час. при ~ 20° и разлагают. Полученное масло хроматографируют на Al_2O_3, вымывая C_6H_6, затем смесью C_6H_6-$CHCl_3$; выделяют кетоэфир (**III**), выход 78% (полукристаллич.), и из последних фракций — 7-метил-8-кето-3′-(1-карбметокси-3-бутил)-5,6,7,8-тетрагидро-1,2-бензантрацен, выход 0,44 *г*. Их строение определено путем сравнения УФ-спектров со спектрами 4-кето-1,2,3,4-тетрагидрохризена и соответственно 8-кето-5,6,7,8-тетрагидро-1,2-бензантрацена. 0,027 моля **III** при омылении дают к-ту (**IIIа**), выход 86%, т. пл. 70—80°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 114—115° (из сп.-этилацетата). К 0,022 моля **IIIа** в 75 *мл* C_6H_6 добавляют при перемешивании 50 *мл* р-ра CH_3MgJ (из 1,78 *г* Mg и 0,067 моля CH_3J), поддерживая кипение, кипятят при перемешивании еще 4 часа, разлагают, обрабатывают р-ром Na_2CO_3, подкисляют, получают оксикислоту (**IIIб**), выход 65%, при кипячении (2 часа) с безводн. HCOOH не дегидратируется. 0,0135 моля **IIIб** превращают в хлорангидрид (как при получении **III**) и добавляют при перемешивании и охлаждении к 0,019 моля $AlCl_3$ в 50 *мл* абс. C_6H_6, перемешивают 5 час. при ~20°, после обычной обработки и хроматографирования на Al_2O_3 получают, вероятно, 1,2,9-триметил-1-окси-12-кето-1,2,3,4,9,10,11,12-октагидропицен (**IV**), выход 1,71 *г*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 159—170° (трижды из сп.-этилацетата) — вероятно, смесь дегидратированного и недегидратированного продукта. При кипячении смеси 0,012 моля $LiAlH_4$ в 25 *мл* эфира и 0,004 моля **IV** в 25 *мл* эфира кетогруппа восстанавливается до OH-группы, получают соответствующий диол, выход 88%, 1 *г* которого нагревают 2 часа при 300° с 0,15 *г* 10%-ного Pd/C, плав обрабатывают смесью петр. эфира и C_6H_6, хроматографируют на Al_2O_3, получают (2-я фракция) **I**, выход 0,50 *г*, т. пл. 252—254° (из сп.-бзл.); комплекс с 2,4,7-тринитрофлуореноном, т. пл. 203—205° (из CH_3COOH), дана кривая УФ-спектра. Приведены данные УФ- и ИК-спектров для **II**, **IIа**, **IIб**, **IV** и УФ-спектра для **IIIа**. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 8175. Т. Амбруш

4753. Саргастерин из *Sargassum Ringgoldianum* Harvey. Акаги, Кисида, Хаяцу (Sargasterol from *Sargassum Ringgoldianum* Harvey. Akagi Saburo, Kishida Yukichi, Hayatsu Ryoichi), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 1, 85—86 (англ.)

Из растения *Sargassum Ringgoldianum* Harvey выделен новый стерин — саргастерин $C_{29}H_{48}O$ (I), являющийся первым представителем C_{20}-изостеринов. **I** имеет т. пл. 129—130,5°, $[\alpha]D$ —47,5°; ацетат, т. пл. 138—139°, $[\alpha]D$ —52,9°; бензоат **I**, т. пл. 114—115°, $[\alpha]D$ —22,5°. При гидрировании **I** с PtO_2 в нейтр. среде образуется 5,6-дигидросаргастерин (**II**), т. пл. 138—139°, $[\alpha]D$ —13°, тогда как с Pd/C в нейтр. среде образуется 24,28-дигидросаргастерин (**III**), т. пл. 138—139°, $[\alpha]D$ —44,6° **II** и **III** восстанавливаются PtO_2 в кислой среде до саргастанола, т. пл. 131—132°, $[\alpha]D$ +6,5°. При озонировании ацетата **I** получается ацетат 24-кетостерина (**IV**), т. пл. 115—117°, $[\alpha]D$ —25°, отличный от 24-кетостерина из фукостерина. При окислении **I** по Оппенауэру образуется кетон (**V**), т. пл. 109—111,5°, $[\alpha]D$ +84,7°. Последний при действии N-бромсукцинимида с последующим дегидробромированием превращается в триенон (**VI**), при озонировании которого получается 3-кето-20-*изо*-Δ^4-биснорхолестеналь-22 (**VII**), т. пл. 139—140°, $[\alpha]D$ +102,9°. При восстановлении **IV** по Кижнеру образуется 20-изохолестерин, т. пл. 134,5°,

$[\alpha]D$ −43°. Присоединение HCl к V с последующим дегидрохлорированием приводит к кетону (VIII), где двойная связь находится уже в положении 23—24.

I R—CHCH$_3$, R′—CH(H)(OH), Δ^5; III R—CH(H)(C_2H_5), R′—CH(H)(OH), Δ^5
V R—CHCH$_3$, R′—O, Δ^4; VI R—CHCH$_3$, R′—O, $\Delta^{4,22}$;
VIII R—C_2H_5, R′—O, $\Delta^{4,23(24)}$; IX R—C_2H_5,
R′—O, $\Delta^{4,20(22),23(24)}$

При действии на VIII N-бромсукцинимида с последующим дегидробромированием получается триенон (IX), который при озонировании дает прогестерон. Поскольку IX может быть в 4 стадии получен из известного фукостерина, то I является 20-изофукостерином.

С. Ананченко

4754. Стероиды. Часть XI. 3,5-циклостероидная перегруппировка *п*-толуолсульфоната дегидроэргостерина. Нес, Шоппи (Steroids. Part XI. The 3 : 5 cyclosteroid rearrangement of dehydroergosteryl toluene-*p*-sulphonate. Nes W. R., Shoppee C. W.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 93—96 (англ.)

При гидролизе *п*-толуолсульфоната (I) дегидроэргостерина (II) в водн. ацетоне в присутствии CH_3COOK образуется $\Delta^{9,14,22}$-3,5-циклоэргостатриенол (III), в котором OH-группа, возможно, занимает положение 11. Наряду с III выделены II и небольшое кол-во смеси углеводородов (IV), содержащей $\Delta^{6,8(14),9(11),22}$-3,5-циклоэргостатетраен. Полученный ранее в аналогичных условиях препарат III с т. пл. 47°, которому ошибочно приписывалось строение $\Delta^{7,9(11),22}$-3,5-циклоэргостатриенола-6β (РЖХим, 1955, 46001), вероятно, представляет собой полиморфную форму III. Первичным продуктом р-ции является III, который затем медленно переходит в II, что подтверждается уменьшением выхода II при сокращении времени р-ции и изучением изменения интенсивности характерных спектральных полос II (324 *мμ*) и III (247 *мμ*). Р-р 1,3 *г* I и 2,6 *г* CH_3COOK в 30 *мл* воды и 90 *мл* ацетона кипятят 20 мин., часть ацетона отгоняют, остаток охлаждают до 0° и отфильтровывают III, выход 68%, т. пл. 123—125° (из водн. ацетона). В другом аналогичном опыте продукт р-ции (из 2 *г* I) хроматографируют на Al_2O_3; пентаном вымывают IV, выход 27 *мг*. 2 *г* I кипятят в вышеуказанном р-ре 6 час., ацетон отгоняют в вакууме, эфиром извлекают продукт, который хроматографируют на Al_2O_3 (в пентане). Пентаном вымывают углеводороды (110 *мг*), а эфиром — II, выход 0,12 *г*, т. пл. 141—143° (из сп., очищают вторичным хроматографированием), и III, выход 0,6 *г*. В тех же условиях, но при кипячении в течение 20 час., 0,52 *г* I дают 0,3 *г* в-ва с т. пл. 80—100°, из которого (0,2 *г*) хроматографированием на Al_2O_3 выделяют IV (вымывают пентаном), выход 17 *мг*, т. пл. 96—98° (из ацетона), и II (вымывают эф.-пентаном, 1 : 1), выход 70 *мг*, т. пл. 147—149° (из сп.). При кипячении аналогичной смеси в течение 48 час. из 1 *г* I получают 134 *мг* IV. Часть X, см. РЖХим, 1956, 13015.

Л. Бергельсон

4755. Исследования в области антирахитных витаминов. IV. Синтез биологически активного витамина D. Майлас, Присинг (Studies the in synthesis of the antirachitic vitamins. IV. The synthesis of a biologically active vitamin D homolog. Milas Nicholas A., Priesing Charles), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3610—3611 (англ.)

Описан синтез 1-холестанилиден-2-(5′-метокси-2′-метилен-1′-циклогексилиден)-этана (I), биологически активного гомолога витамина D, по схеме р-ций, аналогичной описанной в предыдущем сообщении (РЖХим, 1956, 36004). Смесь 7,54 *г* 2-холестанилиден-этаналя-1 и 4,7 *г* 4-метоксициклогексанона в 1 *л* *трет*-C_4H_9OH, содержащего 4 *г* NaOH, и 10 *мл* воды перемешивают в темноте, в атмосфере N_2, 24 часа.

I R=CH$_2$, II R=O

Продукт хроматографируют в темноте на Al_2O_3 и получают *транс*-1-холестанилиден-2-(2′-кето-5′-метокси-1′-циклогексилиден)-этан (II), выход 10%, т. пл. 221—224° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ +86,8° (хлф.); семикарбазон, т. пл. 220—222°, и *цис*-изомер, (III), выход 12%, т. пл. 186°, $[\alpha]^{25}D$ + 40,3° (хлф). Обработка II и III трифенилфосфинметиленом под давлением приводит к получению соответственно *цис*-и *транс*-изомеров I, из которых более активный *цис*-изомер I, полученный с выходом 23%, т. пл. 193°, $[\alpha]^{25}D$ — 10,6°, обладает активностью (на крысах), близкой к активности витамина D_2. Приведены данные спектров II и III.

М. Бурмистрова

4756. Получение метилового эфира биснорхолановой кислоты. Уиттингем, Джонс (The preparation of methyl bisnorcholanate. Whittingham D. J., Jones R. Norman), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 5, 515—518 (англ.)

В связи с систематич. изучением ИК-спектров производных желчных к-т описано получение метилового эфира биснорхолановой к-ты (I) двумя путями, исходя из метилового эфира 3α-оксихолановой к-ты (II). Показано, что ранее полученные продукты (Hollander V. P., Gallagher T. F., J. Biol. Chem., 1946, 162, 549; Wieland H. и сотр., Z. physiol. Chem.; 1926, 161, 80), которым приписывалось строение I, не являются биснорхолановыми к-тами. По первому пути II расщепляли по Барбье — Виланду по видоизмененной методике (Hoehn, Mason, J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 1493; 1940, 62, 569) в метиловый эфир 3α-оксинорхолановой к-ты, т. пл. 137—137,5°, $[\alpha]D$ +36° (*с* 1,13). При повторной деградации последнего получили 3α-оксибиснорхолановую к-ту, при окислении которой по известному методу (РЖХим, 1954, 35924) с последующей этерификацией получен метиловый эфир 3-кетобиснорхолановой к-ты, т. пл. 164—164,5°, $[\alpha]D$ +22° (*с* 1,42). Восстановление последнего по Кижнеру с последующей этерификацией дало I, т. пл. 126—127°, $[\alpha]D$ +11° (*с* 1,16). По второму пути II окисляли до метилового эфира 3-кетохолановой к-ты, которую восстанавливали по методу Кижнера и этерифицировали 1%-ным р-ром HCl в CH_3OH до метилового эфира холановой к-ты. Последнюю подвергали двукратной деградации по Барбье-Виланду, и после этерификации получили I. Показано, что I не изомеризуется в присутствии 1 н. CH_3ONa, ни при 20, ни при 70°, ни при стоянии с 3н. NaOH в спирте. При кипячении I (7 час.) со щелочью образуется биснорхолановая к-та, т. пл. 190—195°, $[\alpha]D$ +5,5° (*с* 1,10).

С. Ананченко

4757. Реакции отщепления в ряду ненасыщенных желчных кислот. Хуан Мин-лун, Тао Чжэн-э (不飽和膽酸一類物中的消除反應, 黄鳴龍, 陶正娥), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, 22, № 6, 581—584 (кит.; рез. англ.)

Обсужден механизм р-ции превращения 12-кетосоединения (I) в соединение (II) путем гидролиза метанольным р-ром HCl. При этом 3-ацетокси-гидролизуется, а 7-ацетоксигруппа отщепляется. С. А.

4758. Перемещение 7,9-двойных связей в ряду желчных кислот. Хуан Мин-лун, Цай Цзу-юнь (7,9 雙重不飽和胆酸的移位反應, 黃鳴龍, 蔡祖惲) 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, 22, № 6, 585—588 (кит.; рез. англ.)

Показано, что при этерификации $\Delta^{7,9}$-литохоладиеновой к-ты метанольным р-ром HCl происходит сдвиг двойной связи и образуется соединение, имеющее, вероятно, строение $\Delta^{8(9),14(15)}$-литохоладиеновой к-ты (I). I после поглощения 1 моля H_2 превращается в дигидропроизводное (II) с двойной связью в положении либо 8(14) (*B/C-цис*), или 8(14) (*B/C-транс*), или 8(9). Обсужден синтез II из апохолевой к-ты С. Ананченко

4759. Синтез 17α-метил-Δ^4-андростендиола-3 β, 17 β. Бернстейн, Стόлар, Хеллер (Synthesis of 17 α-methyl-4-androstene-3 β, 17 β -diol. Bernstein Seymour, Stolar Stephen M., Heller Milton), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 4, 472—473 (англ.)

При восстановлении 1 *г* 17-метилтестостерона 0,25 *г* $NaBH_4$ в смеси 80 *мл* CH_3OH и 20 *мл* этилацетата (~20°, 24 часа) получен обладающий высокой андрогенной активностью 17α-метил-Δ^4-андростендиол-3β, 17β (I), выход 70%, т. пл. 166—170° (из ацетона), $[\alpha]^{24}D$ +14° (*c* 1,345; CH_3OH); 3-ацетат [II, из 0,3 *г* I и 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N, 20°, 12 час.], т. пл. 115,5—117° (из эф.- петр. эф.), $[\alpha]^{24}D$ —17° (*c* 0,950; хлф.); 3-пропионат (III, аналогично из 0,20 *г* I и 1 *мл* $(CH_3CH_2CO)_2O$), т. пл. 105—106,5° (из разб. CH_3OH и эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{24}D$ —18° (*c* 1,360; хлф.). β-Конфигурация I у C_3 подтверждается образованием из I дигитонида. В. Коптюг

4760. Эфиры 17α-этиниландростандиола-3β, 17β и 17α-этинил-Δ^5-андростендиола-3β, 17β. Клинтон, Ньюман, Ласковский, Кристиансен (Esters of 17α-ethinylandrostane-3β, 17β-diol and 17α-ethinylandrost-5-ene-3β, 17β-diol. Clinton R. O., Neumann H. C., Laskowski S. C., Christiansen R. G.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 4, 473—475 (англ.)

Ацилированием 17α-этиниландростандиола-3β-, 17β (I) и 17α-этинил-Δ^5-андростендиола-3β, 17β (II) ангидридами (1,3—1,5 моля, ~20°, 17—70 час.) и хлорангидридами (1,1 моля, сначала при 0°, затем 5 час. при ~20°) к-т в C_5H_5N получены следующие 3-моноэфиры I и II (перечисляются ацильный остаток, т. пл. в °C и $[\alpha]^{25}D$ (*c* 1; хлф.) для эфиров I и II соответственно): CH_3CH_2CO, 174,7—177,2, —43,3°; 149,7—152,2 (выход 83%), —108,6°; $CH_3(CH_2)_2CO$, 149,8—154,6, —36,1°; 115,4—117,0, 102,5°; $CH_3(CH_2)_3CO$, 164,2—166,6, —34,5°; 129,0—131,2, —98,8°; $CH_3(CH_2)_4CO$, 118,6—121,6, —34,3°; 106,6—107,4, —94,2°; $CH_3(CH_2)_5CO$, 89,8—91,4 —32,1°; 89,0—91,0 (при повторном плавлении 97,0—97,2), —93,2°; $CH_3(CH_2)_6CO$, 67,8—70,8, —30,2°; 94,0—95,6, —87,4°; $CH_3(CH_2)_7CO$, 91,0—92,6, —30,0°; 91,6—93,4, —84,5°; $CH_3(CH_2)_8CO$, 72,2—74,4, —29,3°; —, —; $(CH_3CH_2)_2CHCO$, 147,6—152,0 (выход 50%), —32,3°; 171,4—173,8, —93,5°; $(CH_3)_2CH(CH_2)_2CO$, 142,6—144,2, —34,1°; 135,6—138,4, —92,7°; $(CH_3)_3CCO$, 216,2—218,0, —37,9°; 200,0—202,6 —97,2°; $C_6H_{11}CO$, 201,6—203,4, —30,4°; 175,4—178,8, —87,5°; $C_6H_{11}CH_2CH_2CO$, 91,8—94,2, —30,4°; 115,2—116,6 (выход 86%), —83,8°; $C_6H_{11}(CH_2)_5CO$, 83,6—85,4, —28,5°; 106,2—107,0, —72,7°; $C_5H_9CH_2CH_2CO$, 125,0—127,5, —30,0°; 129,7—131,2, —86,0°; а также 3-моноэфиры II: $(CH_3)_2CHCO$, 168,2—170,4, —102,4°; $(CH_3)_2CHCH_2CO$, 119,4—120,9 (при повторном плавлении 126,0—127,8), —96,9°; $C_6H_{11}CH_2CO$, 191,8—194,8, —83,6°; $C_6H_{11}(CH_2)_3CO$, 108,8—110,4, —81,2°; $C_6H_{11}(CH_2)_4CO$, 98,0—101,8, —79,5°; $HOOC(CH)_2CO$ (III), 203,0—204,4, —92,6°. III получен кипячением 3 часа 0,01 моля II с 0,015 моля $(CH_2CO)_2O$ в 25 *мл* C_5H_5N, выход 2,56 *г*; соль III с $(HOC_2H_4)_2NH$, т. пл. 154,2—157,2° (из абс. сп.-эф.), $[\alpha]^{25}D$ —34,5° (*c* 2; сп.). При взаимодействии 0,01 моля II с 25 *мл* $(CH_3CH_2CO)_2O$ и 400 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ в 15 *мл* CH_3CH_2COOH (~20°, 18 час.) получен дипропионат II, выход 3,18 *г*, т. пл. 139,4—141,2° (из *н*-C_6H_{14}), $[\alpha]^{25}D$ —99,4° (*c* 1; хлф.). II (0,01 моля) кипячением 18 час. с 0,03 моля ангидрида β-циклогексилпропионовой к-ты в 50 *мл* C_5H_5N переведен в ди-(β-циклогексилпропионат) II, т. пл. 114,0—115,6° (из сп.), $[\alpha]^{25}D$ —61,0° (*c* 1; хлф.). Многие из эфиров I и II обладают ингибиторным действием на секрет задней доли гипофиза, причем оно тем выше, чем ниже их эстрогенная активность. Наилучшим соотношением активностей обладает 3-(β-циклогексилпропионат) II. В. Коптюг

4761. Действие тетраацетата свинца на енолацетаты. Эпимерные 16-ацетоксипроизводные ацетата эпиандростерона, взаимопревращения и перегруппировка. Джонсон, Гастамбид, Паппо (The action of lead tetraacetate on an enol acetate. The epimeric 16-acetoxy derivatives of epiandrosterone acetate, their interconversion and rearrangement. Johnson William S., Gastambide Bernard, Pappo Raphael), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 8, 1991—1994 (англ.)

Найдено, что при действии $Pb(OCOCH_3)_4$ на енолацетат ацетата эпиандростерона (I) образуется с выходом 57% диацетат андростандиол-3β, 16β-она-17 (II). Устойчивость II к нагреванию и к хроматографированию на силикагеле позволила по новому рассмотреть механизм перегруппировки диацетата 16,17-эпоксиандростандиола-3,16 (III) в диацетат андростандиол-3β, 16α-она-17 (IV) и отказаться от предположения, что в момент перегруппировки III в IV, в качестве промежуточного продукта, образуется неустойчивое соединение II. Авторы предполагают, что при превращении III в IV протекают две конкурирующих р-ции — одна с сохранением, а другая с инверсией конфигурации у C_{16}. При действии на III разб. H_2SO_4 образуется IV, в то время как при действии на II разб. H_2SO_4 образуется диацетат андростандиол-3β, 17β-она-16 (V). Обсужден возможный механизм этого превращения. Найдено, что ни нагревание (190°) II и IV, ни обработка их силикагелем не приводят к эпимеризации, в то время как обработка их CH_3COOK в CH_3COOH дает (как показано данными ИК- и УФ-спектров и поляриметрией) равновесную смесь с 44 до 56% содержанием β-формы. Смесь 3,74 *г* I, 60 *мл* лед. CH_3COOH, 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 4,43 *г* $Pb(OCOCH_3)_4$ оставляют при 20° на 6 час. и после обработки получают 2 *г* II в двух полиморфных формах, т. пл. 138—140° и 158—158,8°, $[\alpha]^{27}D$ + 60° (*c* 5). IV получен по методу Галлагера (РЖХим, 1956, 16199). Смесь 0,865 *г* III, 50 *мл* CH_3OH и 50 *мл* 6 н. H_2SO_4 оставляют на 5 дней при 20°, продукт р-ции ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (50°, 2 дня) и получают 0,788 *г* IV, т. пл. 186—187,5°, $[\alpha]^{27}D$ + 57,4° (*c* 5). При обработке 6 н. H_2SO_4 и последующем ацетилировании из 0,129 *г* II получают 0,119 *г* V, т. пл. 180—181°, $[\alpha]^{27}D$ — 118° (*c* 3,8). IV не изменяется в этих условиях. При обработке 50 *мг* II метанольным р-ром NaOH с последующим ацетилированием получено 23 *мл* V. Смесь 0,15 *г* II, 0,750 *г* CH_3COOK и 22,5 *мл* CH_3COOH нагревают 16 час. при

115°, выделено 0,14 *г* смеси, т. пл. 131—142,5°, $[\alpha]D$ +58,3° (*с* Б). Все $[\alpha]D$ измерены в $CHCl_3$. С. А.

4762. Синтез Δ^4-андростендиона-3,17 из 22-(пиперидил-1)-$\Delta^{4,20(22)}$-биснорхоладиенона-3 через четвертичные β-бромиминиевые бромиды. Педерсон, Джонсон, Голыш, Отт (A synthesis of 4-androsten-3, 17-dione from 22-(1-piperidyl)-bisnor-4, 20-(22)-choladien-3-one via a β-bromo ternary iminium bromide. Pederson R. L., Johnson J. L., Holysz R. P., Ott A. C.), J. Amer. Chem., Soc., 1957, 79, № 5, 1115—1118 (англ.)

При присоединении брома к 22-(пиперидил-1)-$\Delta^{4,20(22)}$ биснорхоладиенону-3 (I) и к ацетату 22-(пиперидил-1)-$\Delta^{20(22)}$-биснорхоленола-3α (Ia) образуются соединения, которым на основании УФ- и ИК-спектров приписано строение четвертичных иминиевых бромидов (II и IIa соответственно). При присоединении к Ia HBr образуется бромид (III). Из II и IIa при гидролизе получены соответственно 20-бром-Δ^4-биснорхоленон-3-аль-22 (IV) и ацетат 20-бромбиснорхоланол-3α-аля-22 (IVa). IV превращен двумя путями в Δ^4-андростендион-3,17 (V). Изучено отщепление HBr от IVa, приводящее к образованию ацетата $\Delta^{17(20)}$-биснорхоленол-3α-аля-22 (VI). В р-р 300 *мг* Ia в 45 *мл* абс. эфира опускают при 0° HBr — газ и выпавший III отфильтровывают, выход 290 *мг*, т. пл. 224—227°. К охлажд. до —78° суспензии 11,87 *г* I в 300 *мл* петр. эфира прибавляют за 30 мин. р-р 4,80 *г* Br_2 в 50 *мл* CH_2Cl_2, р-рители отгоняют в вакууме и получают II, выход 98,5%, т. пл. < 50° (разл.). К р-ру 0,10 моля I в 1200 *мл* CH_2Cl_2 прибавляют при —25° за 20 мин. р-р 0,10 моля Br_2 в 100 *мл* CH_2Cl_2, образовавшийся II гидролизуют добавлением при —5° 300 *мл* воды (размешивание 1,5 часа), органич. слой упаривают, остаток подвергают повторному гидролизу и получают IV, выход 40,1 *г*, т. пл. 124—126 (разл.; из технич. гексана), $[\alpha]D$ +33° (*с* 1,11;

CH_3
CR—CH=N
CH_3
IIa R=Br
III R=H
CH_3COO
CBr—CHO
CH_3
IVa

хлф.). IV получен также при прибавлении к р-ру 30 ммолей I в смеси 70 *мл* *трет*-C_4H_9OH и 30 *мл* 10%-ной HCl р-ра 33 ммолей N-бромацетамида в 30 *мл* *трет*-C_4H_9OH (~20°, 10 мин.) и размешивании смеси в течение 30 мин., выход 83,7%. К р-ру IV (из 40 ммолей I и Br_2) в CH_2Cl_2 прибавляют 20 *мл* C_5H_5N, CH_2Cl_2 отгоняют в вакууме, добавляют еще 80 *мл* C_5H_5N и смесь нагревают 1 час при 70° и 0,5 часа при 100°, C_5H_5N удаляют отгонкой в вакууме и промывкой остатка 10%-ной HCl и получают $\Delta^{4,17(20)}$-биснорхоладиенон-3-аль-22 (VII), выход 12,46 *г*, очищ. хроматографией на флоризиле (вымывание 1—4%-ными р-рами ацетона в петр. эф.), т. пл. 139—141°, $[\alpha]D$ + 113° (*с* 1,186; хлф.). Р-р 4,36 ммоля VII и 2 *мл* C_5H_5N в смеси 100 *мл* этилацетата и 100 *мл* CH_2Cl_2 озонируют при 0° (4,8 ммоля O_3 за 22 мин.), добавляют 20 *мл* воды и смесь за 1,5 часа нагревают до кипения, органич. слой упаривают и из остатка хроматографией на флоризиле (вымывание 0,5—2%-ными р-рами ацетона в петр. эф.) выделяют V, выход 0,28 *г*, т. пл. 171—172° (из ацетона), из водн. слоя выделен CH_3COCHO. 25 ммолей неочищ. VII прибавляют к охлажд. до —20° р-ру 250 ммолей NaCN в 75 *мл* безводн. CH_3OH, затем при энергичном размешивании за 1 час добавляют 11,5 *мл* лед. CH_3COOH, смесь нагревают за 2 часа до 0°, выдерживают 48 час. при 0—5°, разбавляют 300 *мл* CH_2Cl_2, промывают водой, сушат Na_2SO_4 и упаривают в вакууме до 250 *мл* (при полном упаривании р-ра получают циангидрин VII (VIII), т. пл. 178—183° (разл.; из эф.). К полученному р-ру прибавляют 30 молей безводн. C_5H_5N и смесь озонируют при —70°, пропуская за 75 мин. 29,4 ммоля O_3, добавляют 50 *мл* CH_3COOH и 5 *г* Zn-пыли и т-ру смеси за 2 часа поднимают до ~20° (при размешивании); фильтруют и из фильтрата выделяют V, выход 91,4%. К р-ру 7,1 ммоля Ia в 210 *мл* этилацетата прибавляют при ~8° 12,7 *мл* 0,5 *М* р-ра Br_2 в CCl_4, выпавший $C_5H_{11}N \cdot HBr$ отфильтровывают (0,92 *г*) и из фильтрата упариванием выделяют IVa, выход 3,07 *г*, т. пл. 131—132° (из ацетона). Отщепление HBr от IVa осуществлено нагреванием 10 ммолей IVa с 25 *мл* C_5H_5N (100°, 2 часа), выход VI 69,3%, т. пл. 151—154° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]D$ +43° (*с* 0,938; хлф.), нагреванием 10 ммолей IVa с 30 ммолями безводн. LiCl в 12,5 *мл* $HCON(CH_3)_2$ (100°, 2 часа, N_2), выход VI 65,2%. Приведены данные УФ-спектров для VI, VII и VIII и ИК-спектров для IIб, III, IVб, VI и VIII. В. Коптюг

4763. Получение душистых веществ ряда терпеноциклогексанола и терпеноциклогексанона. Белов В. Н., Хейфиц Л. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 4, 960—966

Конденсацией (24 часа при кипении) ментилхлорида (т. кип. 97—100,5°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4640, d_4^{20} 0,9407), с фенолом (I) и смеси борнил- и изоборнилхлоридов с I, *о*-крезолом (II) и *м*-крезолом получены соответственно: ментилфенол (III) (выход 84,2%, т. кип. 149—154°/2,5 *мм*, $n^{40}D$ 1,5248, d_4^{40} 0,9874); фенилуретан (ФУ), т. пл. 140° (из бзн., CH_3OH); борнилфенол (IV) (выход 66%, т. кип. 154,5—157°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5505, d_4^{20} 1,0484); 3,5-динитробензоат (ДНБ), т. пл. 156,5—157,5° (из CH_3OH-$CHCl_3$, 3 : 1); борнил-2-метилфенол (V) (выход 127 *г* из 680 *г* II) (т. кип. 172,5—174°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5444, d_4^{20} 1,0261) и борнил-3-метилфенол (VI) (выход 87,2%, т. кип. 163—166°/3.5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5470, d_4^{20} 1,0278); ДНБ, т. пл. 154—156° (из CH_3OH-$CHCl_3$, 3 : 1). Гидрирование III над скелетным Ni в присутствии 0,5 н. спирт. KOH (при 150 *ат*, 125—165°) дает ментилциклогексанол (VII), выход 70%, т. кип. 165—168°/4 *мм*, 156,5—159,5/1,5 *мм*, $n^{40}D$ 1,4915, d_4^{40} 0,9470; ФУ, т. пл. 128,5—129° (из бзн.); ацетат, выход 62,5%, т. кип. 154—155°/1 *мм*; т. пл. 80,2—80,7° (из сп.) Гидрированием IV (при 170 *ат*, 125—180°) получают борнилциклогексанол (VIII), выход 73,3%, т. кип. 173—174°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5092, d_4^{20} 0,9931; ацетат, выход 60,2%, т. кип. 155—156°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4913, d_4^{20} 0,9998; гидрированием V (при 145 *ат*, 115—142°) — борнил-2-метилциклогексанол (IX), выход 73,4%, т. кип. 157—158°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5087, d_4^{20} 0,9826, а гидрированием VI (при 160 *ат*, 112—157°) — борнил-3-метилциклогексанол (X), выход 85,5%, т. кип. 153—154°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5050, d_4^{20} 0,9783. Окислением CrO_3 (1 час при 18° и 1 час при 70—80°) из VII получают ментилциклогексанон, выход 51,5%, т. пл. 82,5—83° (из сп.); оксим, т. пл. 137,5—138° (из CH_3OH); семикарбазон (СК), т. пл. 155,5—156,5° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 156,5—157° (из сп.-этилацетата); окислением VIII — борнилциклогексанон (XI), т. кип. 133—136°/0,55 *мм*, $n^{20}D$ 1,4998, d_4^{20} 0,9901; СК, т. пл. 211—212° (из CH_3OH-$CHCl_3$, 3 : 1); окислением IX — борнил-2-метилциклогексанон (XII), т. кип. 138—140°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4930, d_4^{20} 0,9722, СК, т. пл. 203,5—204° (из CH_3OH-$CHCl_3$, 3 : 1), а окислением X — борнил-3-метилциклогексанон (XIII), т. кип. 137—138°/3,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4955, d_4^{20} 0,9767; СК, т. пл. 201—202,5° (из CH_3OH-$CHCl_3$, 3 : 1). VI, VII, IX, X и XIII обладают запахом кедрового оттенка, VIII — санталового, XII — мускусно-бальзамич., а XI — запахом иононных препаратов и ацетата 4 *трет*-бутилциклогексанола, причем запах кетонов сильнее запаха исходных спиртов. С. Кустова

4764. Электроорганические синтезы. I. Восстановление стероидных кетонов. Лунн (Electroorganic pre-

parations. I. Reduction of steroid ketones. Lund Henning), Acta chem. scand., 1957, 11, № 2, 283—290 (англ.)

Прогестерон (I) и андростадиен-1,4-ол-17β-он-3 (II) восстанавливаются полярографически в 75%-ном CH_3OH на фоне 0,5 *M* LiCl и 0,05 *M* буферных р-ров, образуя одну обратимую диффузионную волну. $E^1/_2$ (здесь и далее в *в*, относительно насыщ. Ag/AgCl-электрода) для I изменяется от —1,01 до —1,67, для II от —0,855 до —1,488 при изменении pH от 1,05 до 11. Препаративное восстановление 1 *г* андростендиона (III) при pH 5 и контролируемом потенциале —1,30 *в* привело к 600 *мг* пинакона (IV), выделен после разбавления реакционной смеси водой и извлечением смесью тетрагидрофурана с эфиром, $[\alpha]^{23}D$ +153 ± 2° (*c* 0,438; тетрагидрофуран); при плавлении IV дегидратируется и дает в-во с т. разл. ~ 305°. Строение IV подтверждено УФ- и ИК-спектрами и окислением посредством $(CH_3COO)_4Pb$ в C_6H_6 при обычной т-ре с образованием III, выход колич. Электролитич. восстановление 1 *г* III при pH 12.5 и контролируемом потенциале —1,70 *в* дало 420 *мг* IV и 410 *мг* пинакона (V) с $[\alpha]^{23}D$ +174 ± 2° (*c* 0,705; тетрагидрофуран), выделен из маточного р-ра после отделения IV. Окисление V посредством $(CH_3COO)_4Pb$ дало III, ИК-спектр V подобен спектру IV, на основании этого V придана структура изомерного пинакона III. Восстановление 1 *г* I при pH 5 и —1,30 *в* дало пинакон (VI) с $[\alpha]^{23}D$ +162 ± 2° (*c* 1,27; тетрагидрофуран); VI дегидратируется при нагревании и образует продукт с т. разл. ~ 290°; при обработке к-тами или нагревании выше 190° VI переходит в желтое соединение, при окислении $(CH_3COO)_4Pb$ VI дает I, что подтверждает структуру VI как одного из изомеров пинакона I. Восстановление I при pH 12.5 и —1,70 *в* дало VI и его изомер (VIa) с т. пл. 165° (из водн. сп.), $[\alpha]^{23}D$ +186 ± 2° (*c* 0,536; тетрагидрофуран), при нагревании выше т-ры плавления дегидратируется и дает продукт с т. разл. ~ 285°. ИК-спектры VI и VIa сходны, окисление VIa посредством $(CH_3COO)_4Pb$ дает также I. Восстановление 0,62 *г* II при pH 12.5 и —1,60 *в* дало 510 *мг* пинакона с т. пл. 180—182° (разл.; из бзл.) и $[\alpha]^{23}D$ +8 ± 2° (*c* 0,683; тетрагидрофуран), дегидратируется при нагревании выше 200° или обработке HCl (к-той), количественно окисляется $(CH_3COO)_4Pb$ до II. Восстановление 1 *г* холестенона при pH 5 и —1,30 *в* дало 850 *мг* пинакона с $[\alpha]^{23}D$ +92 ± 2° (*c* 3,052; тетрагидрофуран); окисление пинакона посредством $(CH_3COO)_4Pb$ дает количественно исходный холестенон; в тех же условиях восстановление 1 *г* пропионата тестостерона дало 700 *мг* пинакона с $[\alpha]D$ +76 ± 2° (*c* 0,586; тетрагидрофуран). Л. Яновская

4765. Побочный путь синтеза кортизона из гекогенина. Часть II. Путь к соединениям, окисленным в положении 11 через диацетат 11-бромаллопрегнандиол-3β, 20β-она-12. Каллоу, Джеймс (By-ways of synthesis of cortisone from hecogenin. Part II. A route to 11-oxygenated compounds through 3β : 20β-diacetoxy-11-bromoallopregnan-12-one. Callow R. K., James V. H. T.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4744—4749 (англ.)

Ацетат Δ^{16}-аллопрегненол-3β-диона-12,20 (I), полученный из гекогенина, был подвергнут превращениям с целью отыскания пути синтеза кортизона. Поскольку селективное восстановление 20-кетогруппы в I осуществить не удалось, также как бромирование ацетата аллопрегнанол-3β-диона-12,20 (II, спирт IIa), то II был превращен в 12-этиленкеталь II (III). Восстановлением III с последующим омылением получен аллопрегнандиол-3β, 20β-он-12 (IV), бромированный в виде диацетата IV (V) в диацетат 11-бромаллопрегнандиол-3β, 20β-она-12 (VI). Путем восстановления VI был превращен в 3,20-диацетат 11α-бромаллопрегнантриол-3β, 12β, 20β (VII), который дал 11β, 12β-эпоксиаллопрегнандиол-3β, 20β (VIII), последовательно омыленный, окисленный и дебромированный в аллопрегнантрион-3,11,20 (IX). Гидрирование I с Pd/SrCO$_3$, с PtO$_2$, с Ni-Ренея или восстановление Zn и CH_3COOH дает II, т. пл. 197—199°, $[\alpha]^{21}D$ +140°. Омылением II метанольным KOH получен IIa, т. пл. 189—195° (из ацетона), $[\alpha]D$ +165°. Гидрирование 1 *г* I на PtO$_2$ в CH_3COOH привело к ацетату аллопрегнантриола —3β, 12ξ, 20β, т. пл. 148,5—152°, $[\alpha]^{21}D$ —6°, омыленному метанольным KOH в аллопрегнантриол-3β, 12ξ, 20β, т. пл. 230—234° (из этилацетата), $[\alpha]^{19}D$ —2°. Бромированием 1 *г* II в $CHCl_3$ получен продукт с т. пл. 167,5—171° (из CH_3OH), который при кипячении с коллидином и хроматографировании дал I. Увеличение кол-ва Br_2 привело, по-видимому, к трибромиду с т. пл. 195—197° (разл.; из сп.), $[\alpha]D$ —55°. Кипячением 1,8 *г* II с $(CH_2OH)_2$ и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в $CH_3C_6H_5$ (2 часа) получено 1,27 *г* III, т. пл. 161—164,5° (из CH_3OH), $[\alpha]^{23}D$ +104°, омыленный метанольным NaOH (20°) в 12-этиленкеталь IIa (IIIa), т. пл. 198,5—200° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]^{21}D$ +115°. При бромировании IIa или IIIa в $CHCl_3$ (0°) образовывался, по-видимому, монобромаллопрегнандион-12,20, т. пл. 131—134° (133—135°). Путем обработки CH_3ONa и NH_2NH_2OH в CH_3OH (200°, 6 час.) 2,47 *г* IIIa были превращены в 1 *г* аллопрегнанол-3β-он-12 (X), т. пл. 197—199° (из C_6H_{14}), $[\alpha]^{21}D$ +109°, ацетат X, т. пл. 138—141,5° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{21}D$ +86°. Восстановление 3,3 *г* III с помощью $LiAlH_4$ в эфире (1 час, 35°) позволило получить 2,8 *г* 12-этиленкеталя IV, т. пл. 197—202° (из ацетона), $[\alpha]^{21}D$ +48°, омыленный путем кипячения с метанольным р-ром HCl в IV, т. пл. 238—243°, $[\alpha]^{21}D$ +91°; 3-ацетат IV, т. пл. 199—207°, $[\alpha]^{21}D$ +72°; V, т. пл. 141—143° (из ацетона), $[\alpha]^{21}D$ +96°. Бромирование 0,75 *г* V в C_6H_6 (45 мин.) привело к 0,5 *г* VI, т. пл. 161—178° (из C_6H_{14}), $[\alpha]^{21}D$ +56°, который (5,14 *г*) восстанавливался $NaBH_4$ и водн. $NaHCO_3$ в спирте и диоксане (2,5 часа, 35)° в смесь продуктов (5,2 *г*). Хроматографированием 2,4 *г* этой смеси выделено: 70 *мг* диацетата VIII, т. пл. 153—155° (из C_6H_{14}), $[\alpha]^{23}D$ +51°, омыленного метанольным KOH в VIII, т. пл. 216—226°, $[\alpha]^{22}D$ +5°; 420 *мг* VII, т. пл. 170—172,5° (из C_6H_{12}), $[\alpha]^{21}D$ +10°; 1,31 *г* 3,20-диацетата 11α-бромаллопрегнантриола 3β, 12α, 20β, т. пл. 160—164° (из C_6H_{14}), $[\alpha]^{21}D$ +5°, омыленного метанольным KOH в IV, т. пл. 238—241,5°; 70 *мг* 3,20-диацетата 11β-бромаллопрегнантриола-3β, 12α, 20β, т. пл. 214—221° (из ацетона-C_6H_{14}), $[\alpha]^{25}D$ +49°, давшего при обработке KOH, по-видимому, 11α, 12α-эпоксиаллопрегнандиол-3β, 20β (XI), т. пл. 200—220° и 0,2 *г*, по-видимому, 3-ацетата 11β-бромаллопрегнантриола-3β, 12α, 20β, т. пл. 210—217° (из ацетона-C_6H_{14}), $[\alpha]^{23}D$ —20°, омыленный в XI. Омыление 70 *мг* VIII с помощью HBr (к-ты) в $CHCl_3$ (30 мин.) привело к 68 *мг* 12α-бромаллопрегнантриола-3β, 11β, 20β (XII), т. пл. 204—210° (из ацетона-C_6H_{14}), который (66 *мг*) окислялся CrO_3 в водн. CH_3COOH (1,5 часа) и полученный бромкетон с т. пл. 176—179° (из ацетона-C_6H_{14}) дебромировался Zn и CH_3COOH в IX, т. пл. 212—218°. Когда 60 *мг* диацетата VIII обрабатывались HBr (к-той) в $CHCl_3$ (30 мин.), то образовывался 3,20-диацетат XII, 70 *мг* которого окислялись CrO_3 (1,5 часа) и дебромировались Zn в CH_3COOH, давая 3,20-диацетат аллопрегнандиол-3β, 20β-она-11 (XIII), т. пл. 165—173° (из эф.-C_5H_{12}), $[\alpha]^{20}D$ +34°. При омылении и окислении XIII CrO_3 в CH_3COOH получен IX, т. пл. 212—218°. Ацетат гекогенина при восстановлении $NaBH_4$ и ацетилировании дал ацетат рокогенина

на, т. пл. 199—207° (из CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ —60° (в диоксане), омыленный в рокогенин, т. пл. 195—200° (из CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ —63° (диоксан), который превращался в ψ-рокогенин, ацетилировался и окислялся CrO_3 в CH_3COOH, омылялся и ацетилировался, давая диацетат Δ^{16}-аллопрегнендиол-3β, 12β-она-20 (**XIV**), т. пл. 140—143° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ +19°. Гидрированием **XIV** с $Pd/SrCO_3$ в этилацетате получен аллопрегнандиол-3β, 12β-она-20, т. пл. 109—113° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{19}D$ +48°. Все $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$, кроме отмеченных. В статье приводятся данные ИК-спектров всех полученных в-в. Часть I см. РЖХим, 1957, 74538. А. Камерницкий

4766. **16-оксистероиды. IV. Синтез 16α-оксипроизводных 9α-галостероидов. Бернстейн, Ленхард, Аллен, Хеллер, Литтел, Столар, Фелдман, Бланк** (16-hydroxylated steroids. IV. The synthesis of the 16α-hydroxy derivatives of 9α-halo-steroids. Bernstein Seymour, Lenhard Robert H., Allen William S., Heller Milton, Lettell Ruddy, Stolar Stephen M., Feldman Louis J., Blank Robert H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 21, 5693—5694 (англ.)

Исходя из ацетата $\Delta^{4(9)11,16}$-прегнатриенол-21-диона-3,20 (**I**) получены 9α-фтор-16α-оксистероиды и изучена их биологич. активность. Гидроксилирование **I** OsO_4 в C_6H_6 и пиридине привело к 21-ацетату $\Delta^{4,9(11)}$-прегнадиентриол-16α, 17α, 21-диона-3,20 (**II**), т. пл. 195—197,5°, $[\alpha]D$ +93°, ацетилированному в 16-ацетат **II** (**III**), т. пл. 194—195°, $[\alpha]D$ +43°. При обработке **III** N-бромацетамидом и $HClO_4$ в водн. диоксане получен 16,21-диацетат 9α-бром-Δ^4-прегнентетрол-11β, 16α, 17α, 21-диона-3,20 (**IV**), т. пл. 125—126° (разл.), $[\alpha]D$ +76°. Кипячение с CH_3COONa в абс. спирте превратило **IV** в 16,21-диацетат 9β, 11β-оксидо-Δ^4-прегнентриол-16α, 17α, 2-диона-3,20 (**V**), т. пл. 191,5—193,5°, $[\alpha]D$ —48°. Обработкой **V** HCl (газом) в $CHCl_3$ (0°, 4,5 часа) получен 16,21-диацетат 9α-хлор-Δ^4-прегнентетрол-11β, 16α, 17α, 21-диона-3,20 (**VI**), т. пл. 214,5—215,5°, $[\alpha]D$ +76°, который омылялся CH_3ONa в CH_3OH в 9α-хлор-Δ^4-прегнентетрол-11β, 16α, 17α, 21-дион-3,20, т. пл. > 400°. При действии HF на **V** образовывается 16,21-диацетат 9α-фтор-Δ^4-прегнентетрол-11β, 16α, 17α, 21-диона-3,20 (**VII**), т. пл. 237—239°, $[\alpha]D$ +70°, омыленный в 9α-фтор-Δ^4-прегнентетрол-11β, 16α, 17α, 21-дион-3,20 (**VIIa**), т. пл. 257—260° (разл.), $[\alpha]D$ +91° (в пиридине). Микробиологическое дегидрирование **VII** с помощью *Cornyebacterium simplex* и последующее ацетилирование привели к 16,21-диацетату 9α-фтор-$\Delta^{1,4}$-прегнадиентетрол-11β, 16α, 17α, 21-диона-3,20 (**VIII**), т. пл. 158—235° (186—188°), $[\alpha]D$ +22°, омыленному в 9α-фтор-$\Delta^{1,4}$-прегнадиентетрол-11β, 16α, 17α, 21-диона-3,20 (**VIIIa**), т. пл. 260—262,5°, $[\alpha]D$ +75° (в ацетоне). При пробе на удержание гликогена в печени у крыс **VII** в 4—8, **VIIa** в 3—5, **VIII** в 15—36 и **VIIIa** в 13 раз активнее гидрокортизона. **VII, VIIa, VIII, VIIIa** не обладают способностью задерживать соли Na в организме. Все $[\alpha]D$ определены при 25° в $CHCl_3$, кроме отмеченных. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 26976. А. Камерницкий

4767. **4,5-окиси 3-кетостероидов. Байбл, Плацек, Мьюр** (4,5-epoxy-3-oxo steroids. Bible Roy H., Placek Chester, Muir Robert D.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 6, 607—611 (англ.)

Методом щел. окисления перекисью водорода Δ^4-3-кетостероидов получены следующие 4,5-окиси 3-кетостероидов (указаны исходный стероид, конфигурация, т. пл. в °С и $[\alpha]D$ полученной 4,5-окиси): адреностерон, α, 252, +70°; Δ^4-андростендион-3,17, β, 200—202, +220°; кортизон (4,5-окись, полученная из адреностерона); α, —, —; дезоксикортикостерон, β, 135—140, +204°; 11α-оксипрогестерон, β, 156—159, +178°; прогестерон, α, 175—177,5, +14,5°, и β, 133—135,5, +211°; тестололактон, β, 252, +85°. Приведены данные ИК- и УФ-спектров полученных окисей. Кипячение с HCOOH смеси изомерных окисей, образующейся при окислении прогестерона, дает 4-оксипрогестерон (**I**), структура которого подтверждена данными ИК- и УФ-спектров. При ферментации этой смеси окисей при помощи *Rhizopus nigricans* образуется 4β, 5-окись 11α-оксипрегнендиона-3,20 (**II**). Строение **II** подтверждается ее восстановлением при помощи $CrCl_2$ в известный 11α-оксипрогестерон (**III**). К р-ру 0,015 моля стероида в 200 *мл* CH_3OH прибавляют при 20° одновременно по каплям 24,4 *мл* 4 н. р-ра NaOH и 24,4 *мл* 30%-ной H_2O_2. Оставляют на 12 час. при 2°, разбавляют водой, экстрагируют C_6H_6 и из бензольного р-ра получают соответствующую 4,5-окись, выход 20—60%. Р-р 4,86 *г* 4,5-окиси прегнендиона-3,20 (**IV**) в 75 *мл* HCOOH кипятят 45 мин. и выливают в 200 *мл* горячей воды. По охлаждении выпадает **I**, выход 2,41 *г*, т. пл. 221—227° (возгоняется, из водн. CH_3OH) и 226—228° (после возгонки при 0,07 *мм*), $[\alpha]D$ +177° (хлф.), $[\alpha]D$ +185° (*с* 1; в сп.). В 20 колб, содержащих среду сывороточного протеина, кукурузного настоя и декстрозы, выдержанной в автоклаве 5 мин. при 120°, вносят по 3 *мл* суспензии спор *Rhizopus nigricans*, выдерживают 24 часа при 25° и добавляют по 100 *мг* **IV**, выдерживают 24 часа, фильтруют, промывают CH_2Cl_2 и фильтрат экстрагируют 9,6 *л* CH_2Cl_2, упаривают р-р до 750 *мл*, экстрагируют 100 *мл* 2%-ного р-ра $NaHCO_3$ и 100 *мл* дистил. воды, остаток после упаривания в вакууме хроматографируют на 200 *г* силикагеля. При вымывании C_6H_6-этилацетатом (3 : 1) получают **II**, выход 690 *мг*, т. пл. 156—159°, $[\alpha]D$ +184° (*с* 1; сп.). Смесь 1 *г* $CrCl_3$, 12 *мл* спирта и 0,8 *г* Zn-пыли перемешивают 2 часа в токе CO_2 при охлаждении, через 12 час. в токе CO_2 прибавляют р-р 200 *мг* **II** в 15 *мл* спирта, перемешивают 30 мин. и разбавляют водой. Экстрагируют $CHCl_3$ и получают **III**, выход 180 *мг*, т. пл. 159—160,5° (из водн. CH_3OH) $[\alpha]D$ +170°. При окислении CrO_3/NC_5H_5 **III** дает 11-кетопрогестерон, т. пл. 173,5—177°, $[\alpha]D$ +238° (ацетон). М. Бурмистрова

4768. **Стероидные сапогенины из индийских растений *Dioscorea*. Часть II. Баруа, Чакраварти, Чакраварти** (Steroid sapogenins from indian *Dioscorea* plants. Part II. Barua A. K., Chakravarti D. (Mrs), Chakravarti R. N.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 11, 799—803 (англ.)

Проведено определение содержания сапонинов в подземных частях 11 видов *Dioscorea* по методу, описанному ранее (см. часть I, РЖХим, 1956, 32599). В клубнях *D. aculeata* и двух неклассифицированных видов (НВ) *D.* сапонинов не обнаружено; *D. tomentosa, D. bulbifera, D. sativa, D. hispida, D. nummularia* и один НВ *D*, содержат следы сапонинов. В *D. deltoidea* обнаружен сапонин, дающий при гидролизе диосгенин (**I**), выход 3,35% (от веса клубней), т. пл. 204—206° (из абс. сп.), $[\alpha]^{30}D$ —128,7° (хлф.); ацетат, т. пл. 194—195° (из абс. сп.), $[\alpha]^{31}D$ —119,5° (хлф.); бензоат, т. пл. 236—237°, $[\alpha]^{31}D$ —81,5° (хлф.). Выделение **I** проведено аналогично его выделению из гидролизата сапонина *D. prazeri* (см. часть I). В. К.

4769. **Деградация прегнантриол-3α,17α,21-она-20-C^{14}, полученного биосинтезом из ацетата-1-C^{14} у больных синдромом Кушинга. Каспи, Унгар, Дорфман** (Degradation of 3α,17α,21-trihydroxypregnan-20-one-C^{14} biosynthesized from acetate-1-C^{14} by a Cushing's patient. Caspi Eliahu, Ungar Frank, Dorfman Ralph I.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 3, 326—327 (англ.)

Показано, что при биосинтезе прегнантриол-3α-17α,

21-она-20-C^{14} (I) из ацетата-1-C^{14} в организме человека, $C_{(21)}$ в I образуется из атома углерода CH_3-группы, а $C_{(20)}$ из углерода карбоксила ацетата-1-C^{14}. I был выделен из мочи человека и для определения разбавлен в качестве носителя Δ^4-прегнендиол-17α,21-дионом-3,20 (II). Смесь I и II имела уд. активность, равную $80,5 \cdot 10^3$ имп/мин/ммоль. Для определения положения C^{14} смесь I и II восстанавливают $NaBH_4$ и затем окисляют HJO_4, при этом C_{21} окисляется до HCHO (III), с C_{20} до HCOOH (IV), превращаемую в CO_2. Найдено, что III нерадиоактивен, а IV имеет активность $7,77 \cdot 10^3$ имп/мин/ммоль. После введения в организм больного 2 *мкюри* ацетата-1-C^{14} собирают мочу в течение 5 дней, гидролизуют ее β-глюкоронидазой, экстрагируют этилацетатом, кетонную фракцию выделяют по видоизмененной методике Жирара, хроматографируют на силикагеле и получают I, т. пл. 197—204°. Смешивают 211 *мг* II и 32,6 *мг* I. Р-р 103 *мг* этой смеси в 15 *мл* CH_3OH оставляют на 12 час. при 20° с 500 *мг* $NaBH_4$ и после обработки получают 108 *мг* в-ва, которое растворяют в 25 *мл* спирта и обрабатывают 135 мин. при 20° (в темноте) 36 *мл* р-ра HJO_4 (р-р 1 *г* метапериодата Na в 70 *мл* воды, доводят до pH 4 с помощью 2 н. H_2SO_4 и разбавляют до 100 *мл*). Из реакционной смеси отгоняют в вакууме 80 *мл* дистиллята. Через 55 *мл* дистиллята продувают O_2 (5 мин.) для удаления CO_2, добавляют 2 *г* HgO и, продувая O_2, кипятят смесь 30 мин., собирая CO_2 в виде $BaCO_3$. К 25 *мл* дистиллята прибавляют 1 *мл* CH_3COOH и 300 *мг* CH_3COONa и с помощью димедона выделяют III. С. Ананченко

4770. Нативные гликозиды листьев и семян *Digitalis purpurea*. Хак, Кайзер, Губе, Шпинглер (Die genuinen Glykoside der Blätter und Samen von *Digitalis purpurea*. Haack E., Kaiser F., Gube M., Spingler H.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 13, 301—302 (нем.)

Исследовались водн. экстракты неподвергавшихся ферментированию листьев и экстракты семян *Digitalis purpurea* с целью выделения нативных гликозидов, углеводная часть которых должна заканчиваться молекулой глюкозы (I). После различной обработки и фракционирования экстракты хроматографировались на бумаге. Выделено 12 карденолидов, из них 3 неизвестных. По составу гликозидов листья и семена отличаются только количественно. В семенах преобладают дигиталинум-верум (II) и гликозид глюковеродоксин (III) с R_f 0,24; в листьях главным образом гликозиды *D. purpurea* A и B (IV) и глюкогиталоксин (V). Идентифицированы продукты расщепления V: гитоксигенин, IV, дигиланидобиоза и дигитоксоза; в кислом остатке открыта HCOOH. Показано, что первичным гликозидом веродоксина является III; после обработки разб. NH_4OH вырезанных из хроматограмм пятен III получено после повторного хроматографирования одно пятно, соответствующее II. После кислотного расщепления III обнаружены диангидрогитоксигенин, I и дигиталоза; в кислом остатке найдена HCOOH. Таким образом, III является формилдигиталинум-верум и V — формильным производным IV. Один из неизвестных карденолидов с R_f 0,32, по-видимому, является глюкоодорозидом H (одоробиозид G). Предыдущее сообщение см. РЖХимБх, 1955, 16064. В. Мерлис

4771. Гликозиды и агликоны. Сообщение 173. О гликозидах *Bowiea volubilis* Harvey. Сообщение 9. Кац (Über die Glykoside von *Bowiea volubilis* Harvey. 9. Mitt. Glykoside und Aglykone, 173. Mitt. Katz A.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 2, 487—491 (нем.)

Показано, что бовозидол A (I) и бовозидол D (II) окисляются у $C_{(19)}$ *трет*-бутилхроматом (III) соответственно в бовозид A (IV) и бовозид D (V). При этом около половины исходных в-в возвращается, побочных продуктов не обнаружено. При аналогичной обработке сциллиглаукозидинол-19 (VI) окисляется не только у $C_{(19)}$, но и у $C_{(3)}$. Хроматографированием на Al_2O_3, а затем на бумаге, в продукте окисления VI наряду с исходным в-вом обнаружены сциллиглаукозидин, 3-дегидросциллиглаукозидинол-19 и 3-дегидросциллиглаукозидин. 50 *мг* I в *трет*-C_4H_9OH и $CHCl_3$ окисляют (24 час., 20°) р-ром III в CCl_4 (1%-ный р-р в пересчете на CrO_3). Продукт хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-$CHCl_3$ (1 : 2) и $CHCl_3$ вымывают 23,5 *мг* IV, т. пл. 232—256° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{24}D$ —71,6 ± 2° (*c* 0,998; CH_3OH). Смесью $CHCl_3$-CH_3OH (98 : 2) вымывают 18,5 *мг* I. Аналогичное окисление (44 часа, 20°) 42 *мг* II и хроматографирование на Al_2O_3 приводят к 14 *мг* V (вымыт $CHCl_3$ и $CHCl_3$-CH_3OH, 99 : 1), т. пл. 308—317° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{24}D$ —70,0 ± 3° (*c* 0,773; CH_3OH), и к 13,5 *мг* II (вымыт $CHCl_3$-CH_3OH, 95 : 5). Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1957, 41257, 74543. Г. Сегаль

4772. Строение дитерпеноидных алкалоидов лаурифолина и куаухихицина. Изменение номенклатуры. Дьерасси, Смит, Липман, Фигдор, Херран (The structures of the diterpenoid alkaloids laurifoline and cuauchichicine. Nomenclature alteration. Djerassi Carl, Smith C. R., Lippman A. E., Figdor S. K., Herran J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6633 (англ.)

Алкалоид лаурифолин (РЖХим, 1956, 39690) переименован в гаррифолин, так как лаурифолином уже ранее назван близкий к апорфину алкалоид из *Cocculus laurifolius* D. C. Г. Челпанова

4773. Строение и синтез резерпина. Яхонтов Л. Н., Мед. пром-сть СССР, 1957, № 7, 6—14

Обзор. Библ. 40 назв.

4774. Серпинин — второстепенный алкалоид *Rauwolfia serpentina* Benth. Бозе (Serpenine, a minor alkaloid of *Rauwolfia serpentina* Benth. Bose S.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 3, 71—72 (англ.)

Из корней *R. serpentina* Benth. выделен новый алкалоид серпинин (I), $C_{20}H_{24}ON_2$ или $C_{21}H_{26}ON_2$, т. пл. 315—317° (разл.; из сп.; 20 *мг* I из 75,0 *кг* корней). На основании спектральных данных (ИК и УФ) предполагают, что I относится к индолиновым алкалоидам и имеет структуру, подобную аймалину. Л. Аксанова

4775. Аналоги алкалоидов *Rauwolfia*. III. Синтез 1-замещенных тетрагидро-β-карболинов и гексадегидроиохимбанов. Онда, Каваниси (Rauwolfia アルカロイド類似化合物の研究. 第3報, 1-位置換のtetrahydro-β-carboline及び hexadehydroohimbane誘導體の合成. 恩田政行, 川西正純), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 8, 966—968 (японск.)

0,2 *г* триптамина (Ia) в 5 *мл* C_6H_6 нагревают 10 мин. при 100° с 0,35 *г* 3,4-$CH_2O_2C_6H_3CH_2COOH$ в 10 *мл* C_6H_6. После фильтрования нагревают 30 мин. при 180—190°, охлаждают, экстрагируют $CH_3COOC_2H_5$, промывают HCl и NaOH. Получают (3,4-метилендиоксифенилацето)-триптамин (I), выход 0,31 *г*, т. пл. 118—119° (из бзл.). Аналогично получают (3,4-диметоксифенилацето)-триптамин (II), выход 69%, т. пл. 64—65°. 1,1 *г* I, 2,5 *г* PCl_3 и 50 *мл* C_6H_6 кипятят 1 час. C_6H_6 удаляют в вакууме, остаток очищают углем в 50%-ной CH_3COOH. Фильтрат подщелачивают NH_4OH и получают 1-пиперонил-3,4-дигидро-β-карболин (III), выход 85%, т. пл. ~118°; пикрат, т. пл. 227—228° (разл.). Аналогично 1,2 *г* II, 2,4 *мл* PCl_3 в 50 *мл* C_6H_6 дают 1-вератриланалог III (IV), выход 0,8 *г*; пикрат, т. пл. 203—204° (разл.). 0,7 *г* III в 35 *мл* 50%-ной CH_3COOH с 2 *г* Zn-пыли нагревают 6 час. при 100°, фильтруют. Фильтрат подщелачивают NH_4OH, экстрагируют $CH_3COOC_2H_5$. В конц. экстракт пропускают HCl-газ. Получают хлоргидрат 1-пиперонил-1,2,3,4-тетрагидро-β-карболина (V), выход

0,19 г, т. пл. 273—274° (разл.; из CH_3OH); свободное основание, т. пл. 105—107°. 1,9 г 3,4-$CH_2O_2C_6H_3CH_2CO$-$COOH$ (**VI**) и 1,76 г **Ia** · HCl в 22 мл воды обрабатывают 180 мл воды и 20 мл C_2H_5OH (100°, 78 час.), упаривают. Получают **V**, выход 41%, т. пл. 272—273° (разл.; из CH_3OH). 0,3 г **IV**, 20 мл 50%-ной CH_3COOH и 1 г Zn дают 0,095 г 1-[3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3CH_2$]-**V** (**VII**), в виде HCl-соли, т. пл. 235—236° (разл.; из CH_3OH); свободное основание, т. пл. 90°. 1,56 г **Ia** · HCl в 22 мл воды и 1,79 г **VI**, 20 мл воды, 18 мл C_2H_5OH дают **VII** · HCl, выход 39%, т. пл. 234—235° (разл.), 2,37 г **Ia** · HCl в 3 мл воды и 2,57 г 3,4-$CH_3O(OH)C_6H_3CH_2COCOOH$ в 250 мл воды и 25 мл C_2H_5OH дают 1-(3-метокси-4-оксибензил)-1,2,3,4-тетрагидро-β-карболин · HCl · 1/2 H_2O (**VIII**), выход 7,93 г, т. пл. 253—254° (разл.). 0,92 г **V**, 21,7 мл 35%-ного формалина, 123 мл воды кипятят 6 час. на масляной бане, упаривают в вакууме. Остаток в CH_3-OH очищают углем. Получают 17,18-метилендиокси-(**IX**), 15,16,17,18,19,20-гексадегидроиохимбан · HCl · 1/4 H_2O, выход 0,67 г, т. пл. 284—285° (разл.). Аналогично из 0,76 г **VII**, 20,2 мл 35%-ного формалина и 100 мл воды получают 17,18-диметокси-**IX** (**X**), $C_{21}H_{22}O_2N_2$ · HCl, выход 0,49 г, т. пл. 260—263° (разл.). 0,87 г **VIII**, 0,57 мл 35%-ного формалина и 50 мл воды (выдержка 5 дней) дают 17-CH_3O-18-OH-**X** (**XI**), $C_{20}H_{20}O_2N_2$ ·HCl, выход 0,76 г, т. пл. 256—257° (разл.). 0,56 г **XI**, 0,39 г 3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2COCl$ и 4 мл C_5H_5N кипятят 4 часа, удаляют в вакууме C_5H_5N. Остаток в воде с NH_4OH экстрагируют $CH_3COOOC_2H_5$. Упаренный экстракт извлекают CH_3OH, пропускают HCl-газ. Получают хлоргидрат 17-метокси-18-(3,4,5-триметокси)-бензоил-окси-15,16,17,18,19,20- гексадегидроиохимбана, выход 0,66 г, т. пл. 238—239° (разл.). Сообщение II см. РЖХим, 1957, 77189.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 4, 2824. K. Kitsuta

4776. **3α-(2-этиламиноэтил)-аминотропан и родственные соединения. Арчер, Льюис, Ансер** (3α-(2-diethylaminoethyl)-aminotropane and related compounds. Archer S., Lewis T. R., Unser M. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4194—4198 (англ.)

Тропинон (I) при восстановительном аминировании диэтиламиноэтиламином (II) дает 3α-(2-диэтиламиноэтил)-аминотропан (III), последний, присоединяя 2 моля CH_3J, переходит в соль дичетвертичного основания, в котором сохраняется функция вторичного основания. **III** относится к ряду тропана, а не псевдотропана, так как полученный тем же способом 3α-бензиламинотропан (IV) может быть превращен в известный 3α-аминотропан (V). **III** в *псевдо*-ряду получается при восстановлении Na в спирте основания Шиффа, полученного из **I** или из *псевдо*-пельтьерина (**VI**) и **II**. Получен ряд производных **I** и **IV**, которые изучаются на гипотенсивную активность. Р-р 23 г оксима **I** в 150 мл CH_3OH восстанавливают с Pt (из 0,5 г PtO_2) 7 час. (50°); после удаления р-рителя выделяют 5,5 г **V**, т. кип. 98—102°/20 мм, $n^{25}D$ 1,5018; из 0,5 г **V** в 3 мл CH_3OH с 1 мл C_6H_5NCS получают фенилтиоуреид (ФТУ) **V**, т. пл. 160—161° (из этилацетата (ЭА)). β-**V** получают из оксима **V**, восстанавливая Na в *изо*-$C_5H_{11}OH$; ФТУ, т. пл. 173—175°. К р-ру 45 г **I** в 100 мл CH_3OH с 40 мл 7,9 н. CH_3NH_2 в CH_3OH прибавляют PtO_2, нагревают до 50° и гидрируют 1,5 часа, выход 3α-метиламинотропана ($C_9H_{17}N_2$) (**VII**) 43,5 г, т. кип. 59—60°/0,5 мм; дипикрат, т. пл. 255° (из сп.); ФТУ, т. пл. 160—161° (из ЭА). К 45 г **I** и 32 г $C_6H_5CH_2NH_2$ в 80 мл спирта прибавляют Pt (из 1,5 г PtO_2) в 30 мл спирта, восстановление проходит за 3 часа при 50°, выделяют **IV**, выход 63%, т. кип. 143—146°/0,05 мм, $n^{25}D$ 1,5445. К 19,2 г **IV** с 21,6 г HCOOH прибавляют 8,4 мл 40%-ного CH_2O, нагревают (~100°, 16 час.), выливают в ледяную воду, подщелачивают NaOH, извлекают эфиром, перегоняют при 126—129°/0,3 мм, выход 3α-бензилметиламинотропана (**VIII**) 11,1 г; дипикрат, т. пл. 230—232°; монойодметилат, т. пл. 233—237° (разл.; из CH_3OH). 10 г **VIII** в 100 мл спирта дебензилируют с 10%-ным Pd/C, выделяют **VII**, ФТУ не дает депрессии с образцом ФТУ **VII**. Аналогично 22,8 г **IV** дебензилируют с Pd/C, выделяют **V**. Р-р 30 г **I** с 24 г **II** в 100 мл спирта оставляют на 2 часа, прибавляют Pt (из 1,2 г PtO_2) в 50 мл спирта, гидрируют 1 час, нагревают до 50°, выделяют **III**, выход 33,2 г, т. кип. 111—115°/0,5 мм, 99—101°/0,2 мм, $n^{25}D$ 1,4842. К 3,8 г **III** в 30 мл CH_3OH прибавляют р-р 2,2 г C_6H_5NCS, через 1 час выход ФТУ **III** 5 г, т. пл. 168—170° (из ЭА); дипикрат, т. пл. 168—170° (из сп.); трипикрат, т. пл. 230—232° [из водн. $HCON(C_2H_5)_2$]. 69,5 г **I**, 500 мл толуола и 500 мг $ZnCl_2$ кипятят 1 час, прибавляют 63,8 г **II**, кипячение продолжают, в 12 мин. собирают 50% воды и через 4 часа р-ция оканчивается, жидкость охлаждают, кристаллы отделяют, р-р перегоняют, главная фракция — 3-(N-2-диэтиламиноэтил)-тропинонимин (**IX**), т. кип. 128—131°/0,6 мм; трипикрат, т. пл. 184—185° (из сп.). Гидрирование **IX** со скелетным Ni при 60° и 67 *ат* дает **III**. При гидрировании **IX** с Pt, а также с $LiAlH_4$ получают **III**. К 47,4 г **IX** в 375 мл абс. спирта прибавляют 22 г Na (2 часа), кипятят 1 час, охлаждают, нейтрализуют конц. HCl, фильтруют, фильтрат сгущают, растворяют в небольшом кол-ве воды, прибавляют K_2CO_3, извлекают эфиром, получают 26,5 г смеси аминов; 11,1 г смеси растворяют в 75 мл CH_3OH и прибавляют 6,75 г C_6H_5NCS; через 18 час. (0°) отделяют 0,8 г ФТУ **III**, остаток растворяют в 100 мл ЭА, сгущают до 60 мл, выделяют 12,7 г 3β-(2-диэтиламиноэтил)-аминотропана (**X**) в виде ФТУ, т. пл. 138—139,5°; дихлоргидрат **X**, т. пл. 219—221° (из CH_3OH). Из маточного р-ра выделяют при повторном действии спирт. р-ра HCl трихлоргидрат **X** (**Xa**), т. пл. 268° (разл.; из сп.). К водн. р-ру **Xa** прибавляют K_2CO_3, извлекают эфиром **X**, т. кип. 117—119°/1,5 мм, $n^{25}D$ 1,4839; дийодметилат (ДМ) **X**, т. пл. 270,5—271,5° (из CH_3OH). К 6 г **III** в 30 мл абс. спирта при 0° прибавляют 3,5 мл CH_3J, оставляют на 18 час., выделяют ДМ **III**, т. пл. 265—266° (из водн. сп.). Р-р 15,7 г полугидрата **VI** в 100 мл толуола кипятят для удаления воды, прибавляют 12 г **II** и 100 мг $ZnCl_2$, спустя 12 час. отгоняется 83% воды; фракция с т. кип. 90—120°/1 мм содержит **VI**, главная фракция 13,7 г, т. кип. 131—139°/0,7 мм, содержит основание Шиффа (**XI**); при восстановлении 10,5 г **XI** в спирте с Pt (из 0,5 г PtO_2) 5 час., 60°, получают N,N-диэтил-N′-(3-[9-метилгранатанил])-этилендиамин (**XII**), выход 9,0 г, т. кип. 128—130°/0,6 мм, $n^{25}D$ 1,4920; ФТУ, т. пл. 188—190° (из ЭА). К взвеси 7,5 г Na в 175 мл толуола прибавляют (5,5 часа) р-р 20,5 г **XI** в 32,8 г 4-метилпентанола-2, перемешивают 30 мин., охлаждают, прибавляют 30 мл 10%-ного Na_2CO_3, водн. слой отделяют, насыщают K_2CO_3, извлекают C_6H_6, экстракт соединяют с толуольным слоем, отгоняют в вакууме, получают 22,8 г в-ва, аналогично выделяют еще 7 г, все вместе растворяют в 100 мл спирта, прибавляют 17,5 г C_6H_5NCS, через 1 час охлаждают (0°), фильтруют, собирают осадок А, фильтрат выпаривают, получают остаток Б. Из А выделяют ФТУ **XII**, выход 22,3 г. Из маточного р-ра от А и из Б выделено 13,8 г ФТУ N,N-диэтил-N′-(3-*псевдо*- (9-метилгранатанил))-этилендиамина; ФТУ, т. пл. 135—136° (из ЭА); трихлоргидрат, т. пл. 264—267° (из сп. + CH_3OH, 1 : 1); ДМ, т. пл. 270—272° (из CH_3OH). К 69 г **III** прибавляют 76 мл 98%-ной HCOOH и 29 мл 37%-ного CH_2O, нагревают при ~100° 17 час., выливают в ледяную воду, прибавляют 35%-ного NaOH до щел. р-ции, масло отделяют, водн. слой промывают CH_2Cl_2, т-ра кипения метилированного **III** 120—124°/0,9 мм, $n^{25}D$ 1,4873; к 20 г этого в-ва в 250 мл абс. спирта прибавляют

спирт. р-р HBr до pH 3, оставляют на 18 час., выход трибромгидрата 3α-(N-диэтиламиноэтил)-метиламинотропана 34 г; дибромметилат, т. пл. 230—232° (разл.; из изо-C_3H_7OH). 24 г III с 20 мл $(CH_3CO)_2O$ нагревают ~100° 2 часа, оставляют на 18 час., выливают в ледяную воду, подщелачивают, извлекают C_6H_6, азеотропной перегонкой выделяют 20 г 3α-(N-2-диэтиламиноэтил)-ацетиламинотропан (XIII), т. кип. 142—144°/0,09 мм, $n^{25}D$ 1,498; дипикрат, т. пл. 194—195° (из сп.). 10,3 г XIII в 100 мл сухого эфира восстанавливают 4 г $LiAlH_4$, кипятят 2 часа, прибавляют ЭА и 10 мл воды, из эфирного слоя выделяют 10 г 3α-(N-2-диэтиламиноэтил)-этиламинотропана (XIV), т. кип. 142°/2 мм, $n^{25}D$ 1,4845; ДМ, т. пл. 217,5—219,5° (разл.), из р-ра XIV в CH_3CN с CH_3J. К 48 г III при охлаждении прибавляют 50 мл $(C_2H_5CO)_2O$, т-ра поднимается до 70°, оставляют на 2,5 часа, выход 3α-(N-2-диэтиламиноэтил)-пропиониламинотропана (XV) 45,8 г, т. кип. 160°/0,5 мм, $n^{25}D$ 1,4945; дипикрат, т. пл. 173—176° (из водн. $HCON(C_2H_5)_2$). 29,5 г XV восстанавливают 4 г $LiAlH_4$ в 100 мл эфира, получают 3α-(N-2-диэтиламиноэтил)-пропиламинотропан, масло, выход 23,6 г, т. кип. 119—126°/0,1 мм, $n^{25}D$ 1,4835; ДМ, т. пл. 193—195° (разл.) К. Уткина

4777. Синтетические аналоги алкалоидов кураре. VII. Две новые модели тубокурарина и две бисчетвертичные аммониевые соли. **Протива, Боровичка, Цимлер, Шедивый** (Synthetické analogy kurarových alkaloidů. VII. Dva nové modely tubokurarinu a dvě dalsi biskvartérní amoniové soli. Protiva Miroslav, Borovička Miloš, Cimler Lexa, Šedivý Zdeněk), Chem. listy, 1956, 50, № 12, 1988—1994 (чешск.)

Получено модельное в-во, имеющее макроциклич. характер тубокурарина, и в-во, в котором аммониевые функции отделены друг от друга алкоксифенилэтиленовой группой, аналогично как в тубокурарине. Дийодметилат 1,10-*бис*-диметиламиноциклооктадекана (I) обладает той же активностью что и бромистый декаметониий (прокуран). Циклооктадекандион-1,10 (II) получен по известному методу (РЖХим, 1956, 19196) из хлорангидрида себациновой к-ты. Диоксим II, т. пл. 168—169° (из сп.), был превращен восстановлением при помощи Na в кипящем спирте в 1,10-диаминоциклооктадекан (III), выход 92%, т. кип. 180—185°/0,2 мл; сульфат, не плавится до 350° (из водн. сп.); дипикрат, т. пл. 238—240° (из ацетона). Из III, CH_3J и KOH в CH_3OH (стояние 14 час. и 7 час. кипения) получен I, выход 39%, I не плавится ниже 300° (из водн. изо-C_3H_7OH). Циклооктадекандиол-1,10, т. пл. 129—130° (из ацетона), был получен восстановлением II $LiAlH_4$, выход 79%; диацетат, т. пл. 72—73° (из водн. сп.). Из *n*-$HOC_6H_4CH_2CN$ и $(CH_3)_2NCH_2$-CH_2Cl в спирт. р-ре C_2H_5ONa (12 час. стояния и 5 час. кипения) получен 4-(2-диметиламиноэтокси)-фенилацетонитрил, выход 26%, т. кип. 135—137°/1,1 мм; пикрат, т. пл. 102—102,5° (из воды); хлоргидрат, т. пл. 156—157° (из сп.-эф.). Нитрил был подвергнут гидрированию в CH_3OH, насыщ. NH_3, над скелетным Ni при 90—100° и 100 ат до 4-(2-аминоэтил)-фенил-2′-диметиламиноэтилового эфира (IV), выход 87%, т. кип. 120°/1 мм; дипикрат, т. пл. 169—170° (из сп.-ацетофенона); N-ацетат, т. кип. 175—177°/0,6 мм, т. пл. 40—42° (из петр. эф.). При действии CH_3J и NaOH в CH_3OH (аналогичным способом, как приведено выше) IV превращен в дийодметилат 4-(2-диметиламиноэтил)-фенил-2′-диметиламиноэтилового эфира, выход ~ 100%, т. пл. 290—292° (из водн. сп.). Из α-бромпропиофенона и *n*-$HOC_6H_4CH_2CN$ в спирте с C_2H_5ONa (7 час. кипения) был получен 1-фенил-2-(4-цианметилфенокси)-пропанон-(1), выход 53%, т. кип. 208—212°/0,5 мм, т. пл. 79—80,5° (из изо-C_3H_7OH). Путем той же р-ции из β-бромпропиофенона был получен только β-этоксипропиофенон. При помощи вышеприведенного метода из 1,4-диамино-2-(2,5-диметоксифенил)-бутана (т. кип. 152—153°/0,5 мм) получен дийодметилат 1,4-бисдиметиламино-2-(2,5-диметоксифенил)-бутана, выход 49%, т. пл. 238—240° (из водн. сп.). Дибромметилат 1,5-дипиперидинопентана, т. пл. 258—259° (разл.; из ацетона-изо-C_3H_7OH), был получен при кипячении 7 час. N-метилпиперидина и пентаметилендибромида в изопропиловом спирте. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 51218. Jan Kovář

4778. Некоторые модельные соединения эметина. **Ежо, Земаник** (Einige Modellsubstanzen des Emetins. Ježo I., Zemaník J.), Pharmazie, 1957, 12, № 5, 268—270 (нем.)

Для выяснения связи между хим. строением эметина (I) и его фармакологич. действием сопоставлены фармакологич. свойства известных из литературы в-в, которые могут рассматриваться как составные части молекулы I. Ни одно из этих соединений не обладает эметиноподобным фармакологич. действием. По-видимому, это действие присуще только всей молекуле I. Н. Корецкая

4779. Проблема строения производных котарнина. I. Реакция котарнина с $NaHSO_3$ и соответственно с H_2SO_3. **Беке, Мартош-Барцаи** (Kotarninszármazékok szerkezeti problémái. I. A kotarnin reakciója nátriumbiszulfittal és kénessavval. Beke Dénes, Martosné-Bárczai Marietta), Magyar kém. folyóirat, 1956, 62, № 5, 159—162 (венг.; рез. нем.)

Действием H_2SO_3 и соответственно $NaHSO_3$ на котарнин (I) получены неизвестные ранее 1-сульфокислота I (II), выход 88%, и ее Na-соль (III), выход 96%. Строение II и III установлено на основании их ИК-спектров. По УФ-спектрам найдено, что в разб. водн. р-ре эти соединения находятся в форме солей четвертичного аммониевого основания дигидроизохинолина. II и III при действии щелочей разлагаются на I и щел. сульфит и поэтому очень удобны для очистки и хранения необработанного I. II и III с соединениями Гриньяра дают с хорошими выходами 1-замещ. производные гидрокотарнина. Приведены кривые ИК-спектров 1-замещ. I. Г. Челпанова

4780. Синтез (±)-криптоплеурина. **Брадшер, Берджер** (Synthesis of (±)-cryptopleurine. Bradsher C. K., Berger H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3287—3288 (англ.)

Криптоплеурин (I) (РЖХим, 1956, 29152) синтезирован по следующей схеме. При конденсации 6-нитровератрового альдегида с гомоанисовой к-той получена 6-нитро-3,4,4′-триметокси-α-фенилкоричная к-та (II), $C_{18}H_{17}NO_7 \cdot H_2O$, т. пл. 185—186°. II восстановлена в соответствующий амин, т. пл. 206—207°, который после диазотирования и последующей циклизации превращен в 2,3,6-триметоксифенантренкарбоновую-9 к-ту (III), $C_{18}H_{16}O_5 \cdot H_2O$, т. пл. 222°. Этиловый эфир III, т. пл. 136,5—137°, восстановлен $LiAlH_4$ в 2,3,6-триметоксифенантрил-9-карбинол, т. пл. 184—187°, из бромида которого и пиридин-2-альдегида получена четвертичная соль (IV). Циклизация IV (полифосфорная к-та, 5 час., 80°) дала 2,3,6-триметоксидибензо-[*h*, *j*]-акридициниевую соль (V). Хлорид V восстановлен с Pt из PtO_2 до I (т. пл. 199—200°; йодметилат I, т. пл. 272—274°), который является 2′,3′,6′-триметоксифенантро-(9′,10′,2,3)-хинолизидином. Н. Корецкая

4781. Строение лолина и лолинина. **Юнусов С. Ю., Акрамов С. Т.**, Докл. АН УзССР, 1957, № 3, 31—34 (рез. узб.)

При окислении лолина (I) (РЖХим, 1956, 43311) $KMnO_4$ в кислой среде отщепляется CH_2O и получается норлолин $C_7H_{12}ON_2$ (II), т. кип. 94—95°/5 мм,

$[\alpha]^{16}D$ +15,11° (CH_3OH), d^{20} 1,1793, $n^{16}D$ 1,5220; карбонат, т. пл. 141°; дихлоргидрат, т. пл. 309—311°; дибромгидрат, т. пл. 306—308° (разл.); динитрат, т. пл. 191—192°; дипикрат, т. пл. 226° (разл.). При ацетилировании II $(CH_3CO)_2O$ был получен N-ацетилнорлолин (III), т. кип. 190—195°, содержит 2 N-$COCH_3$. При нагревании III с 30%-ной H_2SO_4 получен II. При р-ции II с HNO_2 образуется геминорлолин, $C_7H_{12}O_2N$, т. пл. 192°, $[\alpha]^{24}D$ +8,09°; хлоргидрат, т. пл. 233—234°; бромгидрат, т. пл. 189—190°; пикрат, т. пл. 142—143°. При обработке II эквимолекулярными кол-вами CH_2O и HCOOH происходит конденсация и получается динорлолинметан, т. пл. 197—198°. При метилировании II CH_3J образуется йодметилат II. Из II, 2 молей HCOH и 2 молей CH_3COOH получен N-метиллолин, который при окислении дает I или II в зависимости от условий р-ции. Из суммы алкалоидов *Lolium cuneatum*, кроме I, лолинина и лолинидина выделен также II в виде перхлората, т. пл. 280°. На основании полученных результатов предлагается развернутая ф-ла I: $C_7H_{10}(>O)$-$(>N-)-NHCH_3$. Т. Платонова

4782. Изучение соединений, родственных витамину B_1. XV. Продукты окисления 3-(2′-метил-4′-аминопиридил-5′-метил)-3а-метил-3а,5,6,6а-тетрагидрофуро-[2,3-d]-тиазолин-2-тиона. Йосида, Асаи, Катаока. XVI. Производные S-ацилтиамина. Йосида (ビタミンB_1關係化合物の研究. 第15報. 3-(2′-Methyl-4′-aminopyrimidyl-5′methyl)-3a-methyl-5,6, 6a tetrahydrofuro-[2,3-d] thiazoline-2-thione の酸化成績體について. 吉田茂, 淺井素次, 片岡滿第16報S-Acylthiamine 誘導體について吉田茂), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 8, 856—858; № 10, 993—997 (японск.; рез. англ.)

XV. К 3-(2′-метил-4′амино-5′-пиридилметил)-3а-метил-3а,5,6,6а-тетрагидрофуро-[2,3-d]-тиазолин-2-тиону (I) (9 *г*) в 150 *мл* воды добавляют по каплям 10 *г* 30%-ной H_2O_2 при 40—50°, выдержка 1,5 часа (40—50°), добавляют до избытка $BaCl_2$, фильтруют, упаривают в вакууме и получают 4 *г* в-ва (II), т. пл. 150° (разл.; из сп.); хлоргидрат II, т. пл. 194° (разл.), II·2HCl, т. пл. 230° (разл.). 1 *г* II·2HCl в 20 *мл* воды нейтрализуют 5%-ным NaOH, упаривают в вакууме и получают 0,5 *г* II, т. пл. 150° (разл.; из сп.). К I (18 *г*) в 300 *мл* воды и 12 *г* 35%-ной HCl при 40—50° добавляют 18,5 *г* 30%-ной H_2O_2. Выход монохлоргидрата 3-(2′-метил-4′-амино-5′-пиримидилметил)-3а-метил-3а,5,6,6а-тетрагидрофуро-[2,3-d]-тиазолинона-2 (III) 5 *г*, т. пл. 253—255°. 1 *г* III в 10 *мл* воды, нейтрализованный 5%-ным NaOH, дает 0,6 *г* свободного основания III, т. пл. 178—180° (из сп.). К I (2 *г*) в 40 *мл* воды добавляют HCl до pH 3—3,5, нагревают на водяной бане 30 мин. с 5 *г* скелетного Ni, охлаждают и фильтруют. Фильтрат с 0,5 *мл* HCl выпаривают в вакууме и получают 1,1 *г* II·2HCl, т. пл. 228—230° (разл.; из сп.). Из маточного р-ра выделяют 0,2 *г* дихлоргидрата 2-метил-4-аминометилпиримидина, небольшое кол-во тиахромина и витамин B_1.

XVI. Образование O,S-диацилтиамина при ацилировании тиамина объясняется тем, что S-ацилтиамин в кислой и щел. среде легко перегруппировывается в O-ацилтиамин. 10 *г* хлоргидрата тиамина (I) в 100 *мл* воды обрабатывают 3,6 *г* NaOH в 20 *мл* воды и добавляют по каплям n-$NO_2C_6H_4COCl$ в 40 *мл* C_6H_6, размешивают 2 часа и отфильтровывают 14,5 *г* RCH_2N-$(CHO)CCH_3{=}CSR'(CH_2CH_2OR'')$ [II R = 2-метил-4-амино-5-пиримидил, R′ = R″ = n-$O_2NC_6H_4CO$ (III)], т. пл. 181° (разл.; из сп.); HCl-соль, т. пл. 180° (разл.). Аналогично 5 *г* I, 1,8 *г* NaOH в 5 *мл* воды и 4 *г* C_6H_5Cl дают II (R′ = R″ = C_6H_5), выход 3 *г*, т. пл. 173° (разл.); 5 *г* хлоргидрата O-ацетилтиамина (IV), 1,6 *г* NaOH в 5 *мл* воды и 2,1 *г* n-$O_2NC_6H_4COCl$ в C_6H_6 дают 3,5 *г* II (R′ = n-$O_2NC_6H_4O$, R″ = CH_3CO) (V), т. пл. 160° (разл.); 5 *г* IV и 1,85 *г* C_6H_5Cl дают 2,8 *г* II (R′ = C_6H_5, R″ = $COCH_3$) (VI), т. пл. 158° (разл.). 1 *г* III в 15 *мл* 25,6%-ной спирт. HCl обрабатывают небольшим кол-вом C, отфильтровывают HCl-соль II (R′ = n-O_2N-C_6H_4CO, R″ = H) (VII), т. пл. 167—169°, аналогично V дает VII; 0,5 *г* VII в 5 *мл* 20%-ного спирта после нейтр-ции 5%-ной $NaHCO_3$ дает свободное основание VII, т. пл. 186° (разл.). VI в описанных выше условиях дает II (R′ = C_6H_5, R″ = H) в форме HCl-соли (VIII), т. пл. 125—127° (разл.), свободное основание VIII, т. пл. 147° (разл.). 0,4 *г* VII в 30 *мл* спирта кипятят 30 мин. на водяной бане, охлаждают до 0° и получают O-(n-нитробензоил)-тиаминхлорид (IX), т. пл. 185° (разл.; из сп.). Перекристаллизация IX из спирта, содержащего небольшое кол-во HCl, дает хлоргидрат O-(n-нитробензолил)-тиамина, т. пл. 240° (разл.); аналогично VIII дает O-бензоилтиаминхлорид (X), т. пл. 145° (разл.), и X в 5%-ной спирт. HCl дает хлоргидрат O-бензоилтиамина, т. пл. 180° (разл.). Сообщение XIV см. РЖХим, 1957, 8215.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 14, 9626; № 17, 11664.

K. Kitsuta

4783. Синтезы каротиноидов. XX. Синтез оптически активных α-каротинов. Чарнер, Эйгстер, Каррер (Synthese der optisch aktiven α-Carotine. Carotinoidsynthesen. XX. Tscharner Ch., Eugster C. H., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 6, 1676—1677 (нем.)

Исходя из эквимолекулярной смеси (—)-α-ионона с β-иононом по схеме получения (+)-α-каротина (Helv. chim. acta, 1950, 33, 1952; РЖХим, 1956, 22550), синтезирован неизвестный до настоящего времени (—)-α-каротин, т. пл. 178°, $[\alpha]^{18}_{643}$ —400° (бзл.). Приведена кривая УФ-спектра для него. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 11860. Г. Воробьева

4784. Ауреомицин. I. Восстановление и ароматизация ауреомицина и его производных. Хуан Яо-цзэн, Дин Хун-сюнь, Дин Вэй-юй, Шэн Хуай-юй, Ту Тун-юань, Хуан Цзин-цзянь, Сюй Юань-яо, Ван Ю. II. Изоауреомицин и его аналоги. Дин Хун-сюнь, Хуан Яо-цзэн, Дин Вэй-юй, Хуан Цзин-цзань. III. Дехлорирование продуктов расщепления ауреомицина. Хуан Яо-цзэн, Шэн Хуай-юй, Фэн Хуэй-минь, Сюй Юань-яо, Ту Тун-юань (金黴素的化學. I. 金黴素及其衍化物的氫解和芳構化. 黃耀曾, 丁宏勛,丁維鈺, 盛懷禹, 涂通源, 黃敬堅, 徐元耀 汪猷. II. 異金黴素及其同型物. 丁宏勛, 黃耀曾, 丁維鈺, 黃敬堅. III. 金黴素降解物的脫氯反應. 黃耀曾, 盛懷禹, 馮誳民, 徐元耀, 涂通源), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, 1955, 21, № 2, 132—141, 142—150; 151—158 (кит.; рез. англ.)

I. При восстановлении ауреомицина (I) Zn с CH_3-COOH в мягких условиях получают дездиметиламиноауреомицин (II), а в более жестких условиях — дездиметиламинодезоксиауреомицин (III). II восстанавливают в III. I, II, III с конц. HCl-к-той или CH_3OH-HCl образуют соответственно ангидро-I (IV), дездиметиламино-IV (V) или дездиметиламинодезокси-IV (VI). V получают восстановлением IV. VI аналогично получают из IV или V. I—VI при перегонке с Zn-пылью образуют нафтацен. УФ-спектры перечисленных соединений подтверждают положение угловой OH-группы в структуре I.

II. С разб. щелочью II дает дездиметиламиноизоауреомицин (VII). VII можно также получить восстановлением Zn в CH_3COOH изоауреомицина (VIII).

При пиролизе VII образуется 3-метил-4-хлор-7-оксифталид (IX). I с разб. щелочью дает VIII, а III дает дездиметиламинодезоксиизоауреомицин (X). VIII и его хлоргидрат имеют две полиморфные формы. VIII и X при перегонке с Zn-пылью, а также при пиролизе превращаются в IX.

III. При каталитич. восстановлении II дает дезхлор-II (X), а III дает дезхлор-III (XI). При нагревании с CH_3OH-HCl X и XI превращаются в соответствующие ангидросоединения: дезхлор-V (XII) и дезхлор-VI (XIII). IV при каталитич. восстановлении дает дезхлор-IV (XIV), который с Zn в CH_3COOH дает смесь XII и XIII. Сходство УФ-спектров X, XI, XIV и XII и соответствующих продуктов расщепления террамицина свидетельствует о сходстве строения ауреомицина и террамицина. Резюме авторов

4785. Бацитрацин А. Природа связей серы. Вейзигер, Хаусман, Крэг (The nature of the linkages surrounding the sulfur. Weisiger J. R., Hausman W., Craig L. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 3132—3127 (англ.)

На основании изучения продуктов окисления надмуравьиной к-той тридинитрофенолбацитрацина А и бацитрацина Ф, а также продуктов их десульфирования никелем Ренея, предполагают, что бацитрацин А содержит тиазолиновое кольцо, образованное конденсацией остатков цистина и изолейцина. Из гидролизата бацитрацина Ф выделено кристаллич. в-во состава $C_9H_{11}O_3NS$, которому приписывают строение 2-изовалерилтиазол-4-карбоновой к-ты. Резюме авторов

4786. Структура бацитрацина А. Ринч (Structure of bacitracin A. Wrinch Dorothy), Nature, 1957, **179**, № 4558, 336—537 (англ.)

Автор считает, что некоторые свойства декапептида бацитрацина А могут быть объяснены присутствием

NHCH(R)CONHCH(R′)CONHCH(R″)C(OH)NH-гистидил I

(атомы N и C(OH) соединены связью, показанной чертой над формулой)

в его молекуле фрагмента (I), где $R = CH(CH_3)C_2H_5$, $R' = CH_2SH$, $R'' = CH_2C_6H_5$. С. Аваева

4787. Химическое исследование *Penicillium citrinum*. Ван Ю (橘黴素化學的研究. 汪猷), **科學通報,** Кэсюэ тунбао, 1955, № 11, 81—86 (кит.)

Изучены строение в-в, полученных при гидрировании пенициллина (I), стереохимия I и расщепление рацемич. форм I. Осуществлен синтез *d*- и *l*-I. Проведено декарбоксилирование I и синтезирован дезкарбокси-I. Обсуждается связь между хим. строением, спектрами поглощения и антибактериальным действием I и его производных. Чэн Чан-Бэй

4788. Дигидросаркомицин и родственные соединения. I. Арендарук А. П., Будовский Э. И., Готтих Б. П., Карпейский М. Я., Кудряшов Л. И., Сколдинов А. П., Смирнова Н. В., Хорлин А. Я., Кочетков Н. К., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1312—1318

Разработан удобный метод синтеза циклопентанонкарбоновых к-т в 2 стадии: конденсацией метилакрилата с соответствующими 1,1,2-трикарбэтоксиалканами с одновременной циклизацией в производные циклопентанона и последующим омылением и декарбоксилированием. Получены циклопентанонкарбоновая-3 к-та, выход 76,8%, т. кип. 152—154°/4 *мм*, т. пл. 63,5—65° (из бзл.-петр. эф.) и 2-метилциклопентанонкарбоновая-3 к-та (I), выход 51,5%, т. пл. 94,5—95°. I разделена на оптич. антиподы: (—)-к-та, т. пл. 98—98,5°, $[\alpha]^{20}D$ —64,5° (*c* 2,5; вода), (+)-к-та, т. пл. 97,5—98,0°, $[\alpha]^{20}D$ +63,8° (*c* 2,5; вода). Разделение проведено через хининовые соли: соль (—)-I, т. пл. 169—170° (из абс. сп.), $[\alpha]^{20}D$ —153,2° (*c* 2; вода) и соль (+)-I, т. пл. 168—169° (из абс. сп.), $[\alpha]^{20}D$ —93,5° (*c* 3; вода). (+)-I по свойствам соответствует дигидросаркомицину (II), полученному восстановлением природного саркомицина. II восстановили по Кижнеру и перевели в амид (III). III идентифицирован по смесовой т-ре плавления с амидом *транс*-2-метилциклопентанкарбоновой к-ты. Следовательно, I и II являются *транс*-соединениями. В процессе работы синтезированы: 2-метилтрикарбэтоксициклопентанон-3, выход 61%, т. кип. 158—160°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4560; трикарбэтоксициклопентанон, выход 67%, т. кип. 180—185°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4558; 2-метилциклопентанон-3-дикарбоновая-1,1 к-та, выход 44,2%, т. пл. 158° (разл.). Г. Челпанова

4789. Изучение аминокислот. XI. Синтез DL-2-оксибензоилаланина. Сэно, Сакан (Studies on amino acids. XI. The synthesis of DL-2-hydroxybenzoylalanine. Senoh Siro, Sakan Takeo), J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1953, **C4**, № 2, 236—238 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 16477.

4790. Изучение аминокислот. XIII. Синтез DL-формилизоглутамина. Ямагути, Сакан (Studies on amino acids. XIII. The synthesis of DL-formylisoglutamin. Yamaguchi Masao, Sakan Takeo), J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1953, **64**, № 2, 242—245 (англ.); **日本化學雜誌,** Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 8, 785—787 (японск.)

4 *г* 2-тиогидантоинпропионовой к-ты в 120 *мл* абс. диоксан-спирта (3 : 1) обрабатывают 35-кратным кол-вом скелетного Ni (на атом серы) в течение 8—10 час. при 90—95° в приборе, защищенном от влаги воздуха. Десульфированный продукт, адсорбированный на катализаторе, вымывают 1,5 *л* 0,1 н. $NaHCO_3$ и промывные воды хроматографируют на ионите IR-120. Элюат после обработки р-ром $(CH_3COO)_2Hg$ дал 205 *мг* DL-формилизоглутамина (I), т. пл. 129—130° (из воды-диоксана). Приведены кривые поглощения в ИК-области для I. Сообщение XII см. РЖХим, 1958, 1470. Л. Аксанова

4791. Изучение аминокислот. Сообщение XIV. Синтез DL-5-оксикинуренина и более удобный метод синтеза гомологов кинуренина. Сэно, Хаяси. XV. Синтез DL-3,6-диоксикинуренина. Сэно (アミノ酸の研究.第14報DL-5-ヒドロキシキヌレニンの合成並びにキヌレニン類の改良合成法. 妹尾四郎, 林雄二. 第15報. DL-3,6-ジヒドロキシキヌレニンの合成. 妹尾四郎), **日本化學雜誌,** Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 9, 927—930; № 11, 1185—1189 (японск.)

XIV. 2-нитро-5-метокситолуол, полученный из *м*-крезола, окисляют $KMnO_4$ до 2-нитро-5-метоксибензойной к-ты (I). Хлорангидрид последней обрабатывают Mg-этоксималоновым эфиром (II) и после омыления и декарбоксилирования получают 2-нитро-5-метоксиацетофенон (III). III бромируют и из образовавшегося ω-бром-2-нитро-5-метоксиацетофенона (IV) с $CH_2(COOC_2H_5)_2$ получают после омыления и декарбоксилирования β-(2-нитро-5-метоксибензоил)-пропионовую к-ту (V). Последнюю бромируют, от образовавшейся β,β-(2-нитро-5-метоксибензоил)-бромпропионовой к-ты (VI) отщепляют элементы HBr и к β-(2-нитро-5-метоксибензоил)-акриловой к-те (VII) присоединяют NH_3. Восстановление образовавшегося DL-2-нитро-5-метоксибензоиламина (VIII) приводит к образованию DL-5-метоксикинуренина (IX), который после омыления конц. HBr дает DL-5-оксикинуренин (X). Из ω-бромацетофенона (XI) и ω-бром-2-нитро-3-метоксиацетофенона (XII) получают β-(2-нитробензоил)-пропионовую к-ту (XIII) и β-(2-нитро-3-метоксибензоил)-пропионовую к-ту (XIV), полупродукты для синтеза кинуренина и его метоксильного производного. Из IV с $(NH_4)_2S$ получают 5,5-диметоксииндиго. 18 *г* I в 15 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают 18 *г* $SOCl_2$ и продукт

р-ции в 30 *мл* C_6H_6 обрабатывают 0,11 моля **II**, разлагают 13 *г* конц. H_2SO_4, 100 *мл* воды, экстрагируют эфиром и после отгонки р-рителей кипятят 10 час. со смесью 7 *г* конц. H_2SO_4 и 30 *мл* CH_3COOH с 20 *мл* воды. После добавления 6 н. NaOH получают **III**, выход 91%, т. пл. 70—71° (из 50%-ной CH_3COOH). Из 10 *г* **III** в 25 *мл* лед. CH_3COOH и 8,2 *г* Br_2 получают **IV**, выход 95%, т. пл. 96—97° (из сп.). К $NaHC(COOC_2H_5)_2$ из 1,1 *г* Na и 3,3 *г* спирта в 10 *мл* C_6H_6 и 19,2 *г* $H_2C(COOC_2H_5)_2$ добавляют 13,2 *г* **III** в 200 *мл* C_6H_6, оставляют на 3 часа при 0°, нагревают 2 часа при 50°, разлагают разб. H_2SO_4 и продукт р-ции кипятят 28 час. в 70 *мл* CH_3COOH, 30 *мл* воды с 40 *мл* конц. HCl. Получают **V**, выход 33%, т. пл. 136—138° (из воды). 3 *г* **V** в 20 *мл* CH_3COOH обрабатывают при 60° 1,9 *г* Br_2, получают **VI**, выход 92%, т. пл. 127,5—128,5° (из сп.). Р-р 3,5 *г* последней в 15 *мл* CH_3COOH нагревают 1,5 часа при 100° с 4 *г* безвод. CH_3COONa. Получают **VII**, выход 80%, т. пл. 209—210° (из воды). 2 *г* **VII** оставляют на 24 часа с 24 *мл* 15%-ного водн. NH_3, получают **VIII**, выход 98%, хлоргидрат, т. пл. 199° (из CH_3COOH). К р-ру 6,5 *г* $SnCl_2 \cdot HCl$ в 25 *мл* конц. HCl добавляют 2,1 *г* **VIII** в 20 *мл* CH_3COOH и оставляют на 12 час., затем осадок растворяют в 50 *мл* воды, Sn осаждают H_2S и продукт р-ции сушат в вакууме, получают **IX**, выход 53%, т. разл. 144°. 1,29 *г* хлоргидрата **IX** кипятят в 20 *мл* 48%-ной HBr 6,5 часа под CO_2. В результате разложения образовавшейся соли 1 моля пиридина получают **X**, выход 69%, т. разл. 196°. 24,6 *г* **XI** в 100 *мл* C_6H_6 добавляют к $NaCH(COOC_2H_5)_2$ [из 2,3 *г* Na и 7 *г* спирта в 20 *мл* C_6H_6 и 45 *г* $H_2C(COOC_2H_5)_2$] и оставляют на 48 час. при 0°. Продукт р-ции после разложения водой кипятят 20 час. с 100 *мл* воды, 100 *мл* конц. HCl, получают **XIII**, выход 40%. Аналогично, с выходом 48% получают **XIV**. Приведен УФ-спектр **X** при pH 7. Н. Швецов

XV. Осуществлен синтез DL-3,6-диоксикинуренина (**I**) по схеме: 2-нитро-3,6-диметоксибензойная к-та (**II**) → → диэтиловый эфир 2-нитро-3,6-диметоксибензоилмалоновой к-ты) (**III**) → 2-нитро-3,6-диметоксиацетофенон (**IV**) → ω-бром-2-нитро-3,6-диметоксиацетофенон (**V**) → → β-(2-нитро-3,6-диметоксибензоил)-пропионовая к-та (**VI**) → β-бром-β-(2-нитро-3,6-диметоксибензоил)-пропионовая к-та (**VII**) → β-(2-нитро-3,6-диметоксибензоил)-акриловая к-та (**VIII**) → 2-нитро-3,6-диметоксикинуренин (**IX**) → хлоргидрат 3,6-диметоксикинуренина (**X**) → **I**. **I** не оказал никакого физиологич. действия на *Drosophila melanogaster сп. bw*. Метиловый эфир 6-нитрогентизиновой к-ты получен с выходом 10—15% из метилового эфира гидрохинона по Клеменцу (Monatsh. Chem., 1912, **33**, 1254; **35**, 85); метилирование его посредством $(CH_3)_2SO_4$ дало **II**, выход 96%, т. пл. 193,5—194° (из разб. сп.). 11,4 *г* **II** в 20 *мл* $CHCl_3$ нагревают 4 часа при 55—60° с 10 *г* $SOCl_2$, выпаривают в вакууме, растворяют в 40 *мл* безводн. толуола, вводят при кипячении эфир. р-р 0,055 моля диэтилового эфира магниймалоновой к-ты, кипятят 2 часа, подкисляют 7 *г* конц. H_2SO_4, в 50 *мл* воды, из органич. слоя выделяют **III**, выход 82%, т. пл. 129—131°. 12 *г* **III** кипятят 5 час. с 30 *мл* лед. CH_3COOH, 3 *мл* конц. H_2SO_4 и 20 *мл* воды, получают **IV**, выход 96%, т. пл. 76—77°. 7 *г* **IV** в 30 *мл* лед. CH_3COOH бромируют 5,05 *г* брома в 10 *мл* лед. CH_3COOH (облучение УФ-светом), выливают в воду, получают **V**, выход 9,4 *г*, т. пл. 99—101°. Смешивают 8,5 *г* **V** и р-р натриймалонового эфира (700 *мг* Na, 5 *мл* безводн. сп., затем 20 *мл* безводн. C_6H_6 и 8 *г* малонового эф.), на другой день нагревают при 40—45° 10 час., подкисляют разб. H_2SO_4, извлекают C_6H_6, полученное масло кипятят 15 час. с 30 *мл* лед. CH_3COOH + 15 *мл* воды + 3 *мл* конц. H_2SO_4, получают **VI**, выход 34%, т. пл. 164—165° (из разб. сп.). 2,4 *г* **VI** в 20 *мл* лед. CH_3COOH бромируют 1,4 *г* брома в присутствии небольшой добавки $AlCl_3$ (облучение УФ-светом), разбавляют водой, получают **VII**, выход 95%, т. пл. 159—160°. 2,8 *г* **VII** нагревают 1 час на водяной бане с 15 *мл* лед. CH_3COOH и 4,5 *г* CH_3COONa, получают после разбавления водой и подкисления конц. HCl **VIII**, выход 87%, т. пл. 165,5—166,5° (из разб. сп.). 1,5 *г* **VIII** обрабатывают при охлаждении 15 *мл* 15%-ного NH_4OH, получают **IX**, выход 94%, т. разл. 204°. 1,45 *г* **IX** в 20 *мл* лед. CH_3COOH смешивают при охлаждении с 4,5 *г* $SnCl_2$ в 15 *мл* конц. HCl, нагревают при 100° 40 мин., упаривают в вакууме, разбавляют водой, проводят H_2S, фильтруют, упаривают в вакууме, получают **X**, выход 62%, т. разл. 185°. 1 *г* **X** деметилируют кипячением (10 час.) с 20 *мл* 48%-ной HBr в токе CO_2, дабавляют 30 *мл* воды, упаривают в вакууме до 3 *мл*, получают полугидрат дибромгидрата **I**, выход 67%, т. разл. 219—220°; при стоянии охлажд. водн. р-ра $I \cdot HBr \cdot {}^1/_2 H_2O$ выделяют кристаллы $I \cdot {}^1/_2 H_2O$, т. разл. 205°. Л. Яновская

4792. Новый синтез дихлорацетилпроизводных аминов и аминокислот. Камэда, Кимура, Ямадзоэ (アミン及びアミノ酸のジクロルアセチル誘導體の新合成. 龜田幸雄, 木村行男, 山添寬), 金澤大學藥學部研究年報, Канадзава дайгаку якугакубу кэнкю нэмпо, Annual Rept. Fac. Pharmacy Kanazawa Univ., 1956, 6, 16—18 (японск.; рез. англ.)

Конденсацией β-окси-β-фенилэтиламина с хлоральгидратом получают N-(α-окси-β-трихлорэтил)-β-окси-β-фенилэтиламин (**I**), выход 90%, т. пл. 77—78°. **I** с KCN и $CaCO_3$ дает N-(дихлорацетил)-β-окси-β-фенилэтиламины, выход 40%, т. пл. 89—90°. Этим же методом получены: N-дихлорацетилфенилаланин (60—70°), выход 60%, т. пл. 140—141°; N-дихлорацетил-α-аминомасляная к-та, выход 51%, т. пл. 114—116°; этиловый эфир N-дихлорацетил-*трео*-β-фенилсерина, выход 40%, т. пл. 149—151°; этиловый эфир N-дихлорацетилфенилглицина, выход 50%, т. пл. 99—101°. Г. Челпанова

4793. Синтез 2,4-диоксиметилфенилаланинов и возможное расположение связей тирозиназы с субстратом. Ламбуй (The synthesis of the 2,4-dihydroxymethylphenylalanines and the possible sites of the linkages between tyrosinase and substrate. Lambooy J. P.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 4, 771—774 (англ.)

Для изучения характера связи тирозиназы (**I**) с субстратом (ср. РЖХимБх, 1955, 14292) синтезированы 2,4-диокси-3-метилфенилаланин (**II**), 2,4-диокси-5-метилфенилаланин (**III**), 2,4-диокси-6-метилфенилаланин (**IV**) и исследовано действие **I** на эти в-ва. **II** окисляется под действием **I** с такой же скоростью, как и тирозин; **III** неактивен к действию **I**, а **IV** является потенциальным обратимым ингибитором **I**, однако несколько более слабым, чем 2,4-диоксифенилаланин. Обсуждается связь активности с характером возможного расположения активных групп в **I**. Разработан метод синтеза исходных диметокситолуолов метилированием соответствующих ариллитиевых соединений. К р-ру C_6H_5Li (из 2,68 моля Li и 1,34 моля C_6H_5Br в 750 *мл* абс. эфира) прибавляют 1 моль *м*-диметоксибензола (**V**). Через 3 дня прибавляют при перемешивании за 2 часа 1,34 моля диметилсульфата, кипятят 1 час и выливают на лед. Смесь экстрагируют эфиром и эфирный р-р разгоняют. Из фракции с т. кип. > 110°/20 *мм* обработкой *н*-пентаном (2—3 дня стояния на холоду) выделяют 2,6-диметокситолуол (**VI**), выход 88—92 *г*, дополнительное кол-во **VI** выделяют разгонкой маточного р-ра, общий выход 74—76%, т. пл. 39—40°. Для получения 2,4-диметокситолуола (**VII**) 2,4-диметоксибромбензол действием C_6H_5Li превращен в 2,4-диметоксилитийбензол, который метилируется, как в случае **VI**, выход **VII** 92%, т. кип. 101—102°/12 *мм*. Диметоксибензальдегиды получены 2 методами. А) К 0,2 моля N-метил-N-

фенилформамида прибавляют по каплям 0,2 моля $POCl_3$ и затем по каплям 0,1 моля **V**. По окончании экзотермич. р-ции смесь нагревают 2 часа при 100°, выливают на 300 *г* льда и разбавляют водой до 1 *л*. Выход 2,4-диметоксибензальдегида (**VIII**) 72%, т. пл. 71—72° (из сп.). Б) К 0,4 моля N,N-диметилформамида прибавляют при охлаждении 0,2 моля $POCl_3$ и затем 0,1 моля **V**. Смесь нагревают 2 часа при ~ 100° и выделяют **VIII** аналогично А, выход 68%. Аналогично получены (указан выход в % по методу А и по методу Б); из *п*-диметоксибензола — 2,5-диметоксибензальдегид, 7,0; из *о*-диметоксибензола — 3,4-диметоксибензальдегид, 52, 11; из 2,6-диметокситолуола (**IX**) — 2,4-диметокси-3-метилбензальдегид (**X**), 81, 89; из 2,4-диметокситолуола — 2,4-диметокси-5-метилбензальдегид (**XI**), 90, 93; из 3,5-диметокситолуола — 2,4-диметокси-6-метилбензальдегид (**XII**), 70, 51. **X** получен также и другим методом: 0,34 моля $Zn(CN)_2$ в 200 *мл* абс. C_6H_6 разлагают пропусканием HCl (1 час), прибавляют 0,39 моля безводн. $AlCl_3$ и пропускают HCl еще 0,5 часа. Затем прибавляют 0,164 моля **IX** в 25 *мл* C_6H_6 (в 5 порций за 20 мин.) и нагревают 4 часа при 45—50°, пропуская ток HCl. Смесь выливают на лед, осадок кипятят 10 мин. с 500 *мл* 10%-ной HCl и экстрагируют эфиром. Выход **X** 72%, т. пл. 54—55° (из *н*-гексана). Аналогично получены **XI** (полученный осадок промыт 10%-ной HCl и эфиром и разложен кипячением 10 мин. с 10%-ной HCl), выход 74%, т. пл. 120—121° (из сп.), и 2,4-диокси-6-метилбензальдегид (после проведения р-ции эфирный р-р декантирован, осадок промыт эфиром и кипятился с 350 *мл* воды, при охлаждении выпадает в-во), выход 96—97%, т. пл. 181—182°. 0,05 моля **X**, **XI** или **XII**, 0,075 моля бензоилглицина, 0,159 моля плавленого CH_3COONa, 40 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 40 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 0,5 часа при ~ 100°. Р-ритель отгоняют в вакууме, остаток обрабатывают 300 *мл* воды, через несколько часов отфильтровывают оксазолон и перекристаллизовывают из небольшого кол-ва спирта. Из спирт. маточного р-ра нагреванием с 0,5 н. NaOH (0,5 часа) выделяют непрореагировавший альдегид. Ниже перечисляются исходный альдегид, полученный оксазолон, выход в % оксазолона, процент выделенного исходного альдегида, т. пл. оксазолона в °С: **X**, 4-(2,4-диметокси-3-метилбензилиден)-2-фенил-5-оксазолон, 45, 59, 173—175°; **XI**, 4-(2,4-диметокси-5-метилбензилиден)-2-фенил-5-оксазолон, 58, 80, 207—208; **XII**, 4-(2,4-диметокси-6-метилбензилиден)-2-фенил-5-оксазолон, 25, 74, 166—167. Из салицилового альдегида аналогично получена смесь (**XIII**) 4-(2-ацетоксибензилиден)-2-фенил-5-оксазолона и 2-кето-3-бензамидокумарина. Полученные оксазолоны суспендируют в 500 *мл* спирта, нагревают до кипения и прибавляют 200 *мл* нагретого до 70—80° 0,5 н. р-ра NaOH. Р-р кипятят 0,5 часа, прибавляют 300 *мл* воды и спирт отгоняют. Охлаждением и подкислением 15 *мл* 36%-ной HCl выделяют соответствующую 2-бензамидо-3-(2,4-диметоксиметилфенил)-акриловую к-ту, которую перекристаллизовывают из спирта. Получены (указан выход в %, т. пл. в °С): 2-бензамидо-3-(2,4-диметокси-3-метилфенил)-акриловая к-та, 95, 225—226 (разл.); 2-бензамидо-3-(2,4-диметокси-5-метилфенил)-акриловая к-та, 96, 245—246 (разл.); 2-бензамидо-3-(2,4-диметокси-6-метилфенил)-акриловая к-та, 93, 215—217 (разл.). Соответствующее производное акриловой к-ты гидрируют в 0,5 н. NaOH над скелетным Ni при 80—85 *ат* H_2 и 60° (48 час.), подкисляют 6 н. HCl и продукт р-ции перекристаллизовывают из 50%-ной CH_3COOH. Получены (указан выход в %, т. пл. в °С): 2-циклогексанкарбоксамидо-3-(2,4-диметокси-3-метилфенил)- пропионовая к-та, 94, 139—141 (из бзл.-гексана); 2-циклогексанкарбоксамидо-3-(2,4-диметокси-5-метилфенил)- пропионовая к-та, 98, 186—187; 2-циклогексанкарбоксамидо-3-(2,4-диметокси-6-метилфенил)-пропионовая к-та, ~ 100, 157—158 (после высушивания при 100° и 3 *мм*). 3 *г* соответствующего производного пропионовой к-ты нагревают 2 часа с 25 *мл* конц. HCl в трубке при 150°, разбавляют водой и экстрагируют эфиром. Водн. слой упаривают в вакууме в токе H_2, остаток растворяют в 50 *мл* воды, прибавляют NH_4OH до pH 7—8 и упаривают. Полученную аминокислоту перекристаллизовывают из воды. Получены (указан выход в %, т. пл. в °С): **II**, 20, 254 (разл.); **III**, 64, 257 (разл.), **IV**, 30, 260 (разл.). 46 *г* **XIII**, 6 *г* красного P, 175 *мл* HJ (d 1,7) и 175 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 2 часа в атмосфере H_2. Фильтрат упаривают в вакууме в токе H_2. Остаток суспендируют в 250 *мл* воды, фильтруют, экстрагируют эфиром. Водн. слой упаривают в вакууме, остаток растворяют в 150 *мл* воды, прибавляют NH_4OH до pH 7 и охлаждают. Выпавший осадок перекристаллизовывают из воды (900 *мл*) и промывают водой, содержащей SO_2, получают *о*-тирозин, выход 29% (считая на салициловый альдегид), т. пл. 265° (разл.). Приведены R_f аминокислот. С. Аваева

4794. Синтез соединений гуанидина и их производных. VII. Синтез солей гомоаргинина и ангидрида α,ε-дигуанидокапроновой кислоты. Одо, Итикава (グアニジン化合物の合成的研究. 第7報. ホモアルギニンの合成ならびにα,ε-ジグアニドカプロン酸無水物塩について. 大戸敬二郎, 市川英一), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 3, 228—231 (японск.)

Оптимальный выход (51%) гомоаргинина (**I**) (выделен в виде флавианата) при гуанидировании лизина (**II**) с помощью цианамида (**III**) получен при взаимодействии 0,01 моля **II** с 0,01 моля **III** в 2,9 *мл* воды в присутствии 0,41 *мл* 0,49 н. NaOH при 20° в течение 72 час.; одновременно образуется ангидрид α,ε-дигуанидокапроновой кислоты (**IV**) (выделен в виде дифлавианата), выход 13%. Оптимальный выход (69%) **I** при гуанидировании **II** с помощью сульфата S-метилизотиомочевины (**V**) получен при взаимодействии 0,01 моля **II** с 0,01 моля **V** в 2,95 *мл* воды в присутствии 3,20 *мл* 3,1 н. NaOH при 80° в течение 3 час., одновременно образуется **IV**, выход 10%; те же результаты получены при ведении р-ции при 30° в течение 60 час. По сравнению с орнитином α-NH_2 группа **II** более реакционноспособна (см. сообщение VI, РЖХим, 1956, 75070). С целью сравнения синтезирован **IV**: 0,582 *г* дихлоргидрата ε-аминобутилгидантоинимида, 0,347 *г* **V**, 2-кратный избыток NaOH растворяют в воде, выдерживают 60 час. при ~ 20° и 8 час. при 30—35°, получают **IV**, выделен в виде дифлавианата, выход 94%, т. разл. 264—265°; приготовлены также: сульфат **IV**, т. разл. 168—170°; дихлоргидрат **IV**, т. разл. 163°; динитрат **IV**, т. разл. 167°; дипикрат, т. разл. 224°. Л. Яновская

4795. О гидрировании бензиловых эфиров α-бензоил-N-ацилсерина. Зидель, Нам (Über die Hydrierung von α-Benzoyl-N-acyl-serin-henzylestern. Siedel Walter, Nahm Helmut), Chem. Ber., 1955, 88, № 6, 900—911 (нем.)

Исследовано каталитич. гидрирование бензиловых эфиров α-бензоил-N-фенацетилсерина, α-бензоил-O-ацетил-N-фенацетилсерина, α-O-дибензоил-N-фенацетилсерина и α-O,N-трибензоилсерина. Приведены образующиеся продукты р-ции и обсужден механизм р-ции. М. Б.

4796. Синтез циклосерина. Кочетков Н. К., Кучерова Н. Ф., Карпейский М. Я., Соловьев В. М., Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 5, 950—953

d,l-4-аминоизоксазолидон-3 (**I**) (рацемат антибиотика циклосерина (РЖХимБХ, 1956, 13562) синтезирован по

схеме: 2-фенил-4-карбоизопропокси-Δ^2-оксазолин (II)→ → 2-фенил-4-карбогидроксамидо-Δ^2-оксазолин (III) → → хлоргидрат III (IV) → *d*, *l*-α-бензамидо-β-хлорпропионгидроксамовая к-та (V) → *d*, *l*-4-бензамидоизоксалзолидон-3 (VI) → дихлоргидрат метилового эфира *d*, *l*-β-аминооксиаланина (VII) → I. К 48 *г* II в 140 *мл* абс. спирта прибавляют 11 *г* NH_2OH и по каплям (~0°) р-р C_2H_5ONa (из 4,8 *г* Na и 75 *мл* абс. сп.), размешивают 15—20 мин. (~20°), нейтрализуют 10%-ной HCl, выход III 92%, т. пл. 175—177° (из воды). 10 *г* III в 20—30 *мл* абс. спирта и 10 *мл* 25%-ного р-ра HCl в спирте дают IV, выход ~100%, т. пл. 114—116°. Из 5 *г* IV нагреванием в 15—20 *мл* абс. диоксана (нагревание до растворения) получают V, выход 84%, т. пл. 153—155° (из сп. + этилацетат). 14,8 *г* V и 40 *мл* 20%-ного р-ра Na_2CO_3 кипятят 1—2 мин., нейтрализуют 20%-ной CH_3COOH, отфильтровывают III, выход 17,6%, фильтрат подкисляют разб. CH_3COOH, выход VI 70%, т. пл. 164—166° (из воды). 4 *г* VI обрабатывают 30 *мл* 35%-ного р-ра HCl в CH_3OH, нагревают (~100°, 1,5—2 часа), прибавляют эфир, выход VII 70%, т. пл. 146—148° (из абс. сп.). К 0,3 *г* VII прибавляют 4,1 *мл* спирт. р-ра KOH (в 1 *мл* 0,036 *г* KOH), выход I 66%, т. пл. 132—134° (разл.; из водн. сп.). Л. Влэдуц

4797. **Синтез производных цистина и изучение их антибактериальной активности. I. Таниямэ, Миёси, Сакакибара, Утида** (**シスチン誘導體の合成及び抗菌作用. その1. 谷山兵三, 三好文彦, 榊原榮一, 内田馨), 藥學雜誌,** Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 11, 1304—1307 (японск.; рез. англ.)

С целью приготовления специального химиотерапевтич. средства синтезированы различные L-цистил- и L-цистеинилпроизводные и испытаны на антибактериальную активность с *Mycobacterium tuberculosis, Escherichia coli, Staphylococcus aureus* и *Bacillus subtilis*. Эти соединения получены по способу Виньо получения цистинпептида (Loring H. S., du Vigneaud V., J. Biol. Chem., 1935, **111**, 385): бензоксикарбонил-L-цистин с P_2O_5 превращают в хлорангидрид к-ты (I). I конденсируют с основаниями (ароматич. аминами, гидразином и гидразидами). Продукты конденсации восстанавливают Na в жидком NH_3, затем отщепляют бензоксикарбонильную группу. Производные цистина с аминогруппой, замещ. бензоксикарбонильной группой практически не обладают антитуберкулезным действием, за исключением продукта конденсации с изоникотиновой к-той: *бис*-(бензоксикарбонил)-L-цистин-*бис*-(изоникотиноилгидразид) (II), выход 40%, т. пл. 221° (разл.; из C_5H_5N + вода), и с фенилгидразином, выход 55%, т. пл. 206,5° (разл.; из C_5H_5N + вода). После отщепления бензоксикарбонильной группы образуется свободная NH_2-группа и антитуберкулезная активность обоих соединений резко увеличивается. L-цистинди-*п*-фенетидид в конц-ии 3 ~ 10 γ/*мл* подавляет рост туберкулезных бактерий. II в конц. 5 γ/*мл* оказывает антибактериальное действие на стафилококков. Г. Челпанова

4798. **Синтез N-ациламинокислот с длинной цепью. Юнгерман, Герект, Кремс** (The preparation of long chain N-acylamino acids. Jungermann E., Gerecht J. F., Krems I. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 172—174 (англ.)

Обработкой α-аминокислот различными ацилхлоридами с длинной цепью получен ряд N-ациламинокислот. К 200 *мл* водн. р-ра 0,24 моля Na-соли саркозина прибавляют по каплям 0,20 моля деканоилхлорида и 10%-ный р-р NaOH (pH 9—12,5, < 35°). Р-р подкисляют 30%-ной H_2SO_4 до pH 4,5 и экстрагируют эфиром. Экстракты промывают водой и высушивают над Na_2SO_4. Р-ритель отгоняют в вакууме и получают N-деканоилсаркозин, т. пл. 37,5—38,5° (из гексана). Аналогично получены (указаны т. пл. в °C): N-гендеканоилсаркозин, 49,4—50,2; N-лауроилсаркозин 45,2—45,8; N-тридеканоилсаркозин 59,8—60,0; N-миристоилсаркозин 51,0—52,0; N-пентадеканоилсаркозин 66,3—67,0; N-пальмитоилсаркозин 65,5—66,5; N-гептадеканоилсаркозин 71,4—71,9; N-стеароилсаркозин 71,8—72,0; N-элаидоилсаркозин 43,0—44,6; N-олеоилсаркозин 16,1—17,0; N-лауроилглицин 118—119; N-пальмитоилглицил 121—122; N-лауроилаланин 104—105; N-этил-N-лауроилглицин 56—57,5; N-этил-N-пальмитоилглицин, 67—69; N-метил-N-лауроилаланин 65—65,5; N-метил-N-пальмитоилаланин 76—77; N-пропил-N-лауроилглицин 47—47,5; N-бутил-N-лауроилглицин 38,5—39; N-лауроил-β-аланин 93—95; N-лауроил-α-аминомасляная к-та 102—103; N-деканоиллейцин 109—109,5; N-лауроил-ε-аминокапроновая к-та 85—86; N-лауроил-α-аминокапроновая к-та 79—80; N-лауроилметионин 74,5—75,5; N-лауроилсерин 103—103,5; N-лауроилфенилаланин 100—100,5; N-пальмитоилфенилаланин 98—99; N-лауроил-*п*-аминобензойная к-та (получение см. Ford G. M., Jowa State College, J. Sci., 1937, **12**, 121), 230—231; N-лауроил-*п*-аминофенилуксусная к-та 155—156,5; N-лауроил-α-аминофенилуксусная к-та 113—114; N,N'-дилауроиллизин 119,5—121. К суспензии 0,2 моля аспарагиновой к-ты в 100 *мл* сухого этилацетата прибавляют 0,1 моля лауроилхлорида и кипятят 18 час. Фильтрат упаривают в вакууме, получают 10 *г* ангидрида N-лауроиласпарагиновой к-ты, т. пл. 112,5—114,0° (из гексана). Его гидролизуют растворением в NC_5H_5 и прибавлением 5%-ного NaOH до pH 9. Подкислением и экстракцией этилацетатом выделяют N-лауроиласпарагиновую к-ту. Аналогично получены N-лауроилглутаминовая к-та, т. пл. 95—96°, и ее ангидрид, т. пл. 123—125°. Получены также Na-соли перечисленных выше к-т. Исходный N-пропилглицин получен р-цией хлоруксусной к-ты с *н*-пропиламином. С. Аваева

4799. **Полиаминокислоты с разветвленной цепью. Села, Качальский, Гехатия** (Multichain polyamino acids. Sela Michael, Katchalski Ephraim, Gehatia Matatiahu), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 4, 746—751 (англ.)

Поли-L-лизин (I) и поли-DL-орнитин (II) использованы как многофункциональные инициаторы полимеризации ангидридов N-карбоксиаминокислот. Этим методом получен ряд полиаминокислот с разветвленной полипептидной цепью (приставка «мульти») — мультиполи-DL-аланилполи-L-лизин (III), мультиполисаркозилполи-L-лизин (IV), мультиполи-L-лизилполи-L-лизин (V), мультиполи-L-лизилполи-DL-орнитин (VI), мультиполи-L-тирозилполи-L-лизин (VII), мультиполи-L-глутамилполи-L-лизин (VIII) и изучены их свойства. Р-р 18 *г* ангидрида N-карбокси-DL-аланина в 250 *мл* абс. диоксана смешивают при 0° с р-ром 450 *мг* бромгидрата I (степень полимеризации 36) в 200 *мл* фосфатного буфера (0,013 *M*, pH 7) и оставляют при охлаждении на ~12 час. Образовавшийся гель подвергают диализу через целлофан (5 дней, ~20°). Упариванием р-ра недиализующегося в-ва в вакууме, обработкой остатка ацетоном и высушиванием над H_2SO_4 получают 3,8 *г* III, растворим в воде, частично растворим в горячей лед. CH_3COOH, нерастворим в CH_3OH, спирте, $CHCl_3$, диоксане, NC_5H_5, диметилформамиде, дает нингидринную и биуретовую р-ции; III имеет строение $H\{-NHCH[(CH_2)_4NH(COCHCH_3-NH)_pH]\}_bOH$, где кол-во аминокислотных остатков в главной цепи *b* 36, а среднее кол-во остатков в боковых цепях *p* 22 (вычислено из соотношения кол-ва конечных амино- и карбоксильных групп) или 25 (вычислено из соотношений кол-ва аланина и лизина в гидролизате III). Отсутствие в III свободных ε-аминогрупп лизина доказано: а) обработкой III 2,4-динитрофторбензолом и гидролизом продукта р-ции 10 н. HCl при 110° 24 часа;

хроматографически показано, что гидролизат содержал 2,4-динитрофенилаланин, но не содержал ε-2,4-динитролизина; б) дезаминированием **III** действием HNO_2 и гидролизом; в гидролизате не найдена ε-окси-α-аминокапроновая к-та. **III** не содержит исходного **I**, так как, в отличие от **I**, не гидролизуется при действии кристаллич. трипсина. **III**, в отличие от поли-DL-аланина, высаливается NaCl или $(NH_4)_2SO_4$ из водн. р-ров. При электрофорезе на бумаге **III** при pH 3,6 перемещается к катоду. Вязкость р-ров **III** в воде (глициновый буфер, pH 9,1) зависит от конц-ии, причем характер зависимости сходен с таковым для разветвленных полиэфиров. Изучена также зависимость коэф. диффузии и седиментации **III** от конц-ии (при pH 9,1). Аналогично получению **III** из 6,3 *г* ангидрида N-карбоксисаркозина и 275 *мг* бромгидрата **I** получают **IV**, выход 0,87 *г*, растворим в воде, спирте и лед. CH_3COOH, нерастворим в диметилформамиде, $b = 20$, $p = 7$. Из 9 *г* ангидрида ε, N-карбобензокси-α, N-карбокси-L-лизина (**IX**) в 130 *мл* диоксана и бромгидрата **I** (степень полимеризации 30) в 120 *мл* 0,013 *M* фосфатного буфера (pH 7,12 час., на холоду) получен осадок, который промыт 0,2 н. HCl и 0,2 н. NaOH, высушен и обработан 20 *мл* 33%-ного р-ра HBr в лед. CH_3COOH. К р-ру прибавлено 100 *мл* абс. эфира, выпавший осадок растворен в 50 *мл* воды и подвергнут диализу через целлофан против 0,001 н. HBr. После упаривания в вакууме получено 1,84 *г* бромгидрата **V**, $b = 30$, $p = 15$; при действии трипсина гидролизуется до лизина и лизиллизина. Из **IX** и **II** аналогично **V** получен бромгидрат **VI**, $b = 36$, $p = 3$; при действии трипсина на **VI** образуется лизиллизин, лизин и полимер, содержащий остатки лизина и орнитина в соотношении 1 : 2. Аналогично получению **V** из 6 *г* ангидрида O-карбобензокси-N-карбокси-L-тирозина и 150 *мг* бромгидрата **I** (степень полимеризации 200) получено 1,2 *г* **VII**, $b = 200$, $p = 8$, растворим в водн. и спирт. щелочи, частично в спирте, NC_5H_5 и горячем диметилформамиде, нерастворим в воде, диоксане, эфире. Также из 14 *г* ангидрида γ-бензил-N-карбокси-L-глутаминовой (**X**) к-ты получен **VIII**, очищен диализом против 0,002 н. NaOH (24 дня) и воды (4 дня), р-р упарен в вакууме и остаток обработан 20 *мл* лед. CH_3COOH и 20 *мл* абс. эфира, выход **VIII** 1 *г*, $b = 200$, $p = 6$; при электрофорезе на бумаге в 0,05 *M* Na_2HPO_4 передвигается к катоду, дает с Cu^{2+} комплекс, нерастворимый при pH 4. При проведении р-ции в 97%-ном диоксане выход повышается. Из 18 *г* **X** в 30 *мл* диоксана и **I** (из 610 *мг* бромгидрата и 0,5 *мл* триэтиламина) в 10 *мл* воды (24 часа, затем прибавление воды) получено 14 *г* осадка мультиполи-γ-бензилглутамилполи-L-лизина, дебензилированием 10 *г* которого получено 4,6 *г* **VIII**. С. Аваева

4800. Каталитическое гидрирование пиримидиннуклеозидов и нуклеотидов и отделение рибозы и рибозофосфатов. Кон, Дохерти (The catalytic hydrogenation of pyrimidine nucleosides and nucleotides and the isolation of their ribose and respective ribose phosphates. Cohn Waldo E., Doherty David G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 12, 2863—2866 (англ.)

Показано, что при гидрировании пиримидиновых нуклеотидов над родиевым катализатором происходит восстановление двойной связи в 4-положении. Дигидроуридиловая к-та (**I**), полученная из уридиновой (**II**) и цетидиновой к-т, под действием щелочи превращена в N-рибозилфосфат β-уреидопропионовой к-ты (**III**). Гидролиз **III** дал рибозофосфат и β-уреидопропионовую к-ту (**IV**). Аналогичной обработке подвергнуты цитидин, тимидин, дезоксицитидиновая к-та и тимидиновая к-та. Показано, что при обработке уридиновых к-т *a* и *b* образуются рибозо-2-фосфат и рибозо-3-фосфат. Из 0,1—3,1 ммоля **II** в 5—25 *мл* воды и 5—250 *мг* 5%-ного Rh/Al_2O_3 (давл. H_2 1,0—1,5 *атм*, pH 2—5) получена **I**, выделена на колонке с дауекс-1 (Cl^--форма). Катализатор отцентрифугировали, р-р **I** обработали щелочью (0,1 н.), добавили дауекс-50 (H^+-форма) до pH р-ра 2,3, фильтрат нагревали на паровой бане с 1 н. HCl 15 мин. и **IV** выделили на дауекс-1 (вымыли 0,01 н. HCl), упарили в вакууме и получили 210 *мг* **IV**. А. Юркевич

4801. Диазометолиз глицерофосфатидов. Новый метод определения конфигурации фосфатидилсеринов и кефалинов. Бер, Маурукас (The diazomethоlysis of glycerolphosphatides. A novel method of determining the configuration of phosphatidyl serines and cephalins. Baer Erich, Maurukas Jonas), J. Biol. Chem., 1955, **212**, № 1, 39—48 (англ.)

Предложен способ разрыва молекул фосфатидилсеринов (**I**) и кефалинов (**II**) по эфирной связи между глицерофосфорнокислотной и аминокислотной частями молекул, названный «диазометолизом» и протекающий под действием диазометана (**III**) с образованием диметиловых эфиров глицерофосфатидов. К **I** и **II** в $CHCl_3$ при 22—24° прибавляют эфирный р-р **III** после стояния ~ 12 час. и упаривания р-ра в вакууме при ~ 20° (полученные диметиловые эфиры очищают хроматографией на силикагеле). Благодаря отсутствию изменений структуры и конфигурации реагирующих молекул, а также хорошей растворимости диметиловых эфиров глицерофосфатидов в органич. р-рителях, метод может быть использован для определения строения природных глицерофосфатидов. Получены: дистеароил-L-α-глицерофосфорная к-та (**IV**), т. пл. 75,5—76,5°, $[\alpha]D$ +3,7° (хлф.); диметиловый эфир **IV**, т. пл. 52—53° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +1,9° (хлф.), выход 92%; дипальмитоил-L-α-глицерофосфорная к-та (**V**), т. пл. 70—71°, $[\alpha]D$ +4,0° (хлф.); диметиловый эфир **V**, т. пл. 42,5—43,5°, $[\alpha]D$ +2,0° (хлф.), выход 93%; димиристоил-L-α-глицерофосфорная к-та (**VI**), т. пл. 61,5—62,5°, $[\alpha]D$ +4,3° (хлф.); диметиловый эфир **VI**, т. пл. 32—33°, $[\alpha]D$ +2,3° (хлф.), выход 93%. С. Д.

4802. Химия нуклеиновых кислот. Части 1, 2. Чжан Пан (核酸的化學(一)，(二)張滂)，化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 11, 649—659; № 12, 713—723 (кит.)

Обзор. Библ. 8 назв. Л. А.

4803. Синтез некоторых *n*-фенилазобензоилпептидов. Лаудфут, Лаксдал (Preparation of some *p*-phenylazobenzoyl peptides. Loudfoot J. H., Laxdal V.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 6, 700 (англ.)

Синтезирован ряд пептидов общей ф-лы n-C_6H_5N=$NC_6H_4CONHCHRCONHCHR'COOH$. Р-р 2 ммолей *n*-фенилазобензоилхлорида в 40 *мл* эфира медленно прибавляют при перемешивании к р-ру 2 ммолей дипептида и 2 ммоля NaOH при 0—5°, перемешивают 1,5 часа при 0—5°, прибавляют еще 2 ммоля NaOH за 3 часа и перемешивают 3 часа при 0—5°. Затем подкисляют HCl, осадок кипятят с петр. эфиром, бензолом и затем кристаллизуют из спирта. Получены (перечисляются выход в %, т. пл. в °С): *n*-фенилазобензоилглицилглицин (**I**), 82,3, 236—237; *n*-фенилазобензоилглицил-DL-аланин, 60, 236,5—237,5; *n*-фенилазобензоил-DL-аланилглицин, 71, 224,5—225,5; *n*-фенилазобензоил-DL-аланил-DL-аланин, 76, 233—234. **I** получен также перемешиванием исходных в-в с 2 экв NaOH 3 часа при 0—5°, экстракцией эфиром и подкислением водн. слоя, выход **I** 80,9%. С. Аваева

4804. N-замещенные амиды фосфорной и фосфористой кислот и их применение для построения пептидной связи. Гольдшмидт, Краусс (N-substituierte Amide der phosphorigen und der Phosphor-Säure und ihre Verwendung zum Aufbau von Peptid-Bindungen. Goldschmidt Stefan,

Krauss H. L.), Angew. Chemie, 1955, 67, № 17—18, 471—475 (нем.; рез. англ., франц.)
Обзор. Л. А.

4805. О пептидах. Сообщение XIII. Строение пептидов. VIII. О распаде метионин-, цистин-, серин-, пролин-, триптофан- и гистидинпептидов. Шлёгль, Весселн, Войдих (Konstitutionsermittlung von Peptiden. VIII. Über den Abbau von Methionin-, Cystin-, Prolin-, Tryptophan- und Histidin-Peptiden. XIII. Mitteilung über Peptide. Schlögl K., Wessely F., Woidich H.), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 3, 425—438 (нем.)

Описывается синтез карбобензокси (КБЗ) производных дипептидов и образование карбонилбисаминокислот и гидантоин-3-уксусных к-т, приводится таблица значений R_f для полученных соединений. Получение этилового эфира N-КБЗ-S-бензил-L-цистеинилглицина (I): к р-ру 2,2 *г* N-КБЗ-S-бензилцистеина в 10 *мл* тетрагидрофурана прибавляют 1,6 *г* дициклогексилкарбодиимида и 0,8 *г* эфира глицина в 5 *мл* тетрагидрофурана. Через 12 час. прибавляют CH_3COOH и отделяют дициклогексилмочевину. Фильтрат сгущают, остаток растворяют в этилацетате, промывают разб. HCl, Na_2CO_3, водой, снова сгущают и осаждают петр. эфиром. Выход I 71%, т. пл. 99—100° (из этилацетата). Получение этилового эфира N-КБЗ-DL-триптофилглицина (II): р-р 1,4 *г* N-КБЗ-DL-триптофана в 20 *мл* абс. тетрагидрофурана смешивают с 0,6 *г* три *н*-пропиламина и 0,45 *г* этилхлорформиата (—10°). Через 30 мин. прибавляют 0,6 *г* эфира глицина (—10°) и оставляют на 12 час. при ~ 20°. Выход II 69%, т. пл. 123—125° (из этилацетата-петр. эф.); КБЗ-триптофилглицин, выход 70%, т. пл. 183—185° (из этилацетата-петр. эф.). Получены этиловые эфиры следующих соединений (указаны выходы в % и т. пл. в °С): ди-КБЗ-L-цистилдиглицина, 57, 169—171° (из этилацетата); КБЗ-DL-серилглицина, 78, 88—90° (из этилацетата-петр. эф.); КБЗ-L-пролилглицина, 88, масло; КБЗ-L-гистидилглицина, 79%, масло. Получение карбонилбисаминокислоты из КБЗ-пептидов: р-р эфира КБЗ-дипептида в спирте смешивают с 1 н. NaOH (2,1 *экв*; сп.-вода, 1 : 1), нагревают (100°, 2—3 часа), сгущают в вакууме, подкисляют HCl и экстрагируют эфиром. Получены: карбонил-(метионин)-глицин, т. пл. 168—171° (из сп.-эф.); карбонил-(пролин)-глицин, т. пл. 167—172° (из этилацетата-петр. эф.); карбонил-(триптофан)-глицин, т. пл. 161—163° (из сп.-эф.). При 30-минутном нагревании карбонилбисаминокислот с HCl (1 : 1) образуются гидантоин-3-уксусные к-ты ф-лы $\overline{COCH(R)NHCON}CH_2$-COOH. Получены соединения: $R = CH_3SCH_2CH_2$, т. пл. 100—103° (эф.-петр. эф.); этиловый эфир, т. пл. 81—82° (из эф.); $R = C_6H_5CH_2SCH_2$, т. пл. 153—154° (из воды); $R = HOCH_2$, т. пл. 222—226° (возгонка при 150°/0,01 *мм*); $CH_2CH_2CH_2CHNCON(CH_2COOH)CO$, масло, т. кип. 170—190°/0,01 *мм*; метиловый эфир, масло, т. кип. 135—145°/0,01 *мм*. $R = C_9H_8N$, т. пл. 189—193° (из этилацетата-петр. эф.); эфир, т. пл. 172—173° (из этилацетата). R = 5-имидазолилметил; метиловый эфир, т. пл. 180—182° (из CH_3OH). Для получения эфиров гидантоин-3-уксусных к-т соответствующий гидантоин кипятят 1 час в р-ре C_2H_5ONa или CH_3ONa (1 *экв* Na), затем 5 час. с эфиром (этиловым или метиловым) бромуксусной к-ты (1 моль), спирт отгоняют в вакууме, остаток обрабатывают водой и экстрагируют эфиром. Расщепление эфиров гидантоин-3-уксусных к-т до карбонилбисаминокислот происходит при 3-часовом нагревании с 2 *экв* NaOH; при омылении 1 *экв* щелочи в спирте при ~ 20° (12 час.) получают гидантоин-3-уксусные к-ты. Получение 5-(бензилтиометил)-гидантоина (III): 1,5 *г* S-бензил-DL-цистеина и 0,9 *г* KCNO в 20 *мл* воды нагревают на водяной бане 30 мин., прибавляют 10 *мл* конц. HCl, кипятят еще 15 мин. и сгущают в вакууме. Выход III 77%, т. пл. 121—123° (из воды). Получение этилового эфира 5-(бензилтиометил)-гидантоин-3-уксусной к-ты (IV): 1,25 *г* III в р-ре C_2H_5ONa (0,12 *г* Na в 15 *мл* абс. спирта) нагревают на водяной бане (1 час), прибавляют 0,9 *г* эфира бромуксусной к-ты и нагревают еще 5 час. Остаток после упаривания в вакууме обрабатывают водой и экстрагируют эфиром. Выход IV 76%, бесцветное масло. Получение дигидразида гистидин-N-карбоновой к-ты (V): к р-ру 0,6 *г* метилового эфира N-КБЗ-L-гистидина в 2 *мл* абс. спирта прибавляют 0,75 *г* гидразингидрата, нагревают 5 час. на кипящей водяной бане и сгущают в вакууме, т. пл. 163—164° (разл.; из сп.-эф.-петр. эф.). 5-(имидазолил-метил-3-аминогидантоин (VI) получают при кипячении водн. р-ра V (30 мин.). Выход VI 60%, т. пл. 219—221° (сп.-вода, после высушивания при 100° в высоком вакууме). Описано расщепление КБЗ-дипептида в микромасштабе. Предложен механизм р-ции. Сообщение XII см. РЖХим, 1956, 47123. Е. Морозова

4806. Дальнейшее изучение взаимодействия полярных газов с твердыми протеинами и некоторыми простыми органическими соединениями. Сихоф, Бенсон (Further studies of the interactions of polar gases with solid proteins and some simple organic compounds. Seehof Jerrold M., Benson Sidney W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 9, 2579—2585 (англ.)

Проведено изучение взаимодействия некоторых полярных газов (HCl, NH_3, BF_3, CH_3NH_2) с основными и кислотными группами ряда твердых протеинов (альбумин, лактальбумин, казеин, фибрин, эдестин, глиадин, желатина, β-лактоглобин, Zn-инсулин, фиброин шелка, пепсин) и для сравнения с некоторыми органич. соединениями (глицин, глицилглицин, гистидин, себациновая к-та, цетиловый спирт). Как уже сообщалось, HCl вступает во взаимодействие с аргинином, гистидином, лизином; найдено, что NH_3 вступает во взаимодействие со всеми свободными кислотными группами протеина, CH_3NH_2 — с небольшим кол-вом кислотных групп; BF_3 — даже со слабыми основаниями, что может быть использовано для определения основных групп посредством их обратного титрования. С. Давыдова

4807. Синтез некоторых моделей пиримидиновых нуклеозидов. Майлс (Synthesis of some model pyrimidine nucleosides. Mines H. Todd), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2565—2568 (англ.)

Для изучения структуры пиримидиновых нуклеозидов синтезирован ряд их N- и O-алкилированных производных. Метилированием нуклеозидов диазометаном (I) получены 3-метилтимидин (II), 1-β-D-глюкопиранозил-3-метилурацил (III) и 1-β-D-глюкопиранозил-3-метилтимин (IV). O-алкилнуклеозиды синтезированы по ранее известному методу (Hilbert G. E., Johnson T. B., J. Amer. Chem. Soc., 1930, 52, 4489) и очищены хроматографией на колонке. 1-глюкозил-4-диметиламино-2-пиримидон (V) получен из соответствующего 4-алкоксинуклеозида и $(CH_3)_2NH$. При ацетилировании V уксусным ангидридом в пиридине образуется его тетраацетат (VI). O-алкоксинуклеозиды при нагревании с CH_3J (100°) перегруппировываются в N-метилнуклеозиды. Для идентификации полученных соединений применялась хроматография на бумаге. К суспензии 800 *мг* тимидина в 70 *мл* CH_3OH добавляют 80 *мл* р-ра I в эфире, оставляют на несколько часов (0°), упаривают; остаток хроматографируют на картофельном крахмале в бутаноле,

насыщ. H_2O. Фильтрат упаривают. Выход **II** 540 *мг*, т. пл. 132,5—134° (из смеси CH_3OH-этилацетат-эф. и затем CH_3OH-эф). К суспензии 170 *мг* 1-глюкопиранозилурацила (VII) в 15 *мл* CH_3OH добавляют 8 *мл* эфирного р-ра **I**, 1 *мл* H_2O, кипятят до растворения основной массы осадка, охлаждают и добавляют еще 7 *мл* эфирного р-ра **I**. Получают **III**, т. пл. 247—248,5° (из смеси CH_3OH-этилацетат-эф.). 1-(тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозил)-3-метилурацил (**VIII**) получают следующим образом: а) смесь 7 *мл* CH_3J в 4 *мл* ацетона и 400 *мг* 1-(тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозил)-4-метоксипиримидина (**IX**) нагревают в запаянной ампуле (100°, 60 час.). Выход **VIII** 320 *мг*, т. пл. 105—108° (из CH_3OH). Деацетилированием **VIII** метилатом калия получают **III**; б) 300 *мг* **IX** нагревают в запаянной трубке для сжигания в атмосфере гелия (230°, 24 час.). Выход **VIII** 200 *мг*, т. пл. 104—107°; с) 50 *мг* **III** (полученного метилированием **VII**) в 1,5 *мл* пиридина и 1,5 *мл* уксусного ангидрида оставляют на холоду на неделю. Выход **VIII** 30 *мг*, т. пл. 100—105°. Смесь 8,5 *г* 2,4-диэтокси-5-метилпиримидина и 13,4 *г* бромтетраацетилглюкозы нагревают до 60°, помещают в вакуум (100 *мм*) и нагревают неделю (60°; последний день 75°). Выход 1-(тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозил)-4-этокси-5-метил-2-пиримидона 19 *г*, т. пл. 132—133° (после очистки на колонке из магнезола) (McNeely W. H. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 527). 6 *г* 1-тетра-О-ацетил-β-D глюкопиранозилтимина (**X**) в 40 *мл* $CHCl_3$ и 10 *мл* CH_3OH обрабатывают 40 *мл* р-ра **I**, упаривают, добавляют $CHCl_3$ и уголь, снова упаривают. Сироп кристаллизуется после стояния в течение нескольких дней. Выход тетраацетата **IV** (**XI**) 5 *г*, т. пл. 120—122° (из смеси сп.-эф.-гексан). 500 *мг* **XI** в 18 *мл* абс. CH_3OH нагревают с несколькими *мг* К (10 мин.), оставляют на ночь и добавлением эфира выделяют **IV**. Ион К удаляют титрованием $HClO_4$, добавляют эфир до помутнения р-ра. Выход **IV** 250 *мг*, т. пл. 196—202° (из CH_3OH). **IV** получают также деацетилированием **X** (газообразный HCl в CH_3OH, 15 мин.) до глюкозилтимина (т. пл. 272—274,5°) с последующим метилированием **I**. Смесь 30 *мл* $(CH_3)_2NH$, 15 *мл* CH_3OH и 1,5 *г* 4-этоксианалога **IX** оставляют в закупоренной склянке на 48 час. (~ 20°), упаривают и выкристаллизовывают **V** добавлением этилацетата и эфира. Выход **V** 99%, имеет двойную т. пл. 170—180° и 271—273°. Ацетилированием **V** уксусным ангидридом в присутствии пиридина на холоду получают **VI**, т. пл. 281—282°. Для синтезированных соединений приводятся значения R_f в системах: триэтиламин-*трет*-бутанол — вода (2 : 10 : 3) и 88%-ная HCOOH — бутанол — вода (10 : 10 : 3). Предложен микрометод распознавания О—CH_3- и N—CH_3-производных хроматографией на бумаге.

З. Шабарова

4808. Синтез биологически активных производных карнитина. Гравиметрическое титрование карнитина. Бинон (Synthesis of a biologically active derivative of carnitine gravimetric titration of carnitine. Binon F.), Voeding, 1955, 16, № 8, 781—785 (англ.)

Синтезирован дикарнезин (**I**) (карнитиновый эфир карнитина), т. пл. 200°, по схеме: $ClCH_2CH(OH)CH_2CN + N(CH_3)_3 \rightarrow (CH_3)_3NClCH_2CH(OH)CH_2CN \rightarrow (CH_3)_3NClCH_2CH(CH_2COOH)OCOCH_2CH(OH)CH_2NCl(CH_3)_3$. **I** обладает биологич. активностью (БА), равной БА природного карнитина (**II**). Предложен метод гравиметрич. титрования для определения содержания свободного и связанного **II** в в-вах животного происхождения.

Л. Аксанова

4809. Компоненты *Carpesium abrotanoides* VI. Некислотные компоненты. Найто (ヤブタバコ成分の研究. 第6報. 非酸性成分について. 内藤俊一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 3, 355—356 (японск.; рез. англ.)

Эфирный экстракт семян перегоняют для получения фракции с т. кип. 190—210°/5 *мм*. Фракцию нагревают с р-ром KOH, экстрагируют эфиром, эфир отгоняют и из остатка получают триаконтан (**I**) $C_{30}H_{62}$, т. пл. 65—65,5° (из CH_3OH); из маточного р-ра от **I** выделяют цериловый спирт, т. пл. 78° (из петр. эф.) (ацетат, т. пл. 63°). К 28 *г* Ag-соли пальмитиновой к-ты в 300 *мл* $CHCl_3$ добавляют по каплям молярный эквивалент Br_2, нагревают 3 часа (77°), обесцвечивают $Na_2S_2O_3$, отфильтровывают AgBr, удаляют $CHCl_3$. Остаток в C_6H_6 нейтрализуют 0,5 н. KOH, C_6H_6-слой промывают 50%-ным C_2H_5OH. После отгонки C_6H_6 получают пентадецилбромид (**II**), выход 102 *г*, т. кип. 144—145°. К 50 *мл* ксилола и 0,88 *г* Na при 140° добавляют по каплям 10,2 *г* **II**, нагревают 5 час. на 120°. Остаток, после удаления ксилола, в петр. эфире обрабатывают Al_2O_3 и получают 2 *г* **I**, т. пл. 65—66°. 40 *г* Ba-соли пальмитиновой к-ты с 2 *экв* $Ca(OH)_2$ подвергают сухой перегонке в вакууме. Отгоняют фракцию < 180°/5 *мм*. Из остатка получают пальмитон (**III**), выход 8 *г*, т. пл. 83—84° (из C_6H_6). 3 *г* **III** и 4,5 *г* PCl_5 нагревают в запаянной трубке (180—200°, 4 часа). Продукт р-ции растворяют в $CHCl_3$, удаляют р-ритель. Остаток с 0,4 *г* красного Р и 13 *г* HJ (*d* 1,7) нагревают в запаянной трубке (220—240°, 5 час.), продукт р-ции очищают из петр. эфира, хроматографируют на Al_2O_3. Получают унтриаконтан, выход 0,5 *г*, т. пл. 67—68°. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 57607.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 3, 1680. K. Kitsuta

4810. Химия растений рода *Damnacantus*. IV. Строение дамнакантали. Нономура, Хиросэ (アリドオシ屬の成分について. 第 4 報. ダムナカンタールの構造. 野々村進, 廣瀬良男), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 10, 1305—1307 (японск.; рез. англ.)

Хинизарин-3-карбоновую к-ту окисляют в псевдопурпурин, который восстанавливают $Na_2S_2O_3$, затем окисляют воздухом в меньистин, т. пл. 228—230°; идентифицирован по т-ре плавления смешанной пробы с к-той, полученной из омыленной дамнакантовой к-ты. Этим подтверждено строение дамнакантали: 1-метокси-2-формил-3-оксиантрахинон. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 71812.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 20, 14681. K. Kitsuta

4811. Активные компоненты *Digenea simplex* Ag. и родственные соединения. II—V. Строение каиновой кислоты (2—5). Уэно, Нава, Уэянаги, Моримото, Накамори, Мацуока (海人草有効成分ならびに關連化合物の研究. 第 2 報, 第 3 報, 第 4 報, 第 5 報. Kainic Acid の構造研究. その2,3,4,5. 上農義雄, 那波速男, 上柳次三郎, 森本浩, 中守律夫, 松岡敏郎), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 7, 811—814, 814—821, 821—825, 825—828 (японск.; рез. англ.)

II. Синтезированы различные производные каиновой к-ты (**I**): N-ацетилкаиновая к-та (**II**), $C_{12}H_{17}O_5N$, т. пл. 161—162°, $[\alpha]^{21}D$ —53 ± 0,5°; диметиловый эфир (ДМЭ) **II**, $C_{14}H_{21}O_5N$, т. кип. 191—193°/4 *мм*, $[\alpha]^{20}D$ —34,5 ± ±0,5°; диамид **II**, $C_{12}H_{19}O_3N_3$, т. пл. 256—258° (разл.), $[\alpha]^{22}D$ —50,5 ± 0,5°; N-ацетилдигидрокаиновая к-та (**IIa**), $C_{12}H_{19}O_5N$; ДМЭ **IIa**, $C_{14}H_{23}O_5N$, т. кип. 177°/3 *мм*, $[\alpha]^{28}D$ —39 ± 0,5°; диамид **IIa**, $C_{12}H_{21}O_3N_3$, т. пл. 252—253° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ —43,5 ± 0,5°; ДМЭ фенилизоцианата дигидрокаиновой к-ты (**Ia** — к-та), $C_{19}H_{26}O_5N_2$, т. пл. 154° (C_4H_9OH), $[\alpha]^{18}D$ —45,2 ± 0,5°; ДМЭ N-этоксикарбонил-**Ia**, $C_{15}H_{25}O_6N$, т. кип. 160°/1 *мм*, ДМЭ N-нитрозо-**I**, $C_{12}H_{18}O_5N_2$, т. кип. 178°/3 *мм*. Ангидрид **II**, $C_{12}H_{15}O_4N$, т. пл. 186°, $[\alpha]^{16}D$ 38,4 ± 1,2°; ангидрид **IIa**, $C_{12}H_{17}O_4N$, т. пл. 182—183°, $[\alpha]^{17}D$ 38,7 ± 0,5°. На осно-

вании свойств этих соединений установлено, что **I** является вторичным амином.

III. При сухой перегонке **I** с натронной известью в атмосфере N_2 получают β-изопропилпиррол, $C_7H_{11}N$ (III), т. кип. 78—80°/24 *мм*, который с изатином образует пирроловый синий, $C_{15}H_{14}ON_2$. **III** при окислении CrO_3 дает α-изопропилмалеинимид (**IV**), $C_7H_9O_2N$, т. пл. 83°. **IV** каталитически восстанавливают в имид изопропилянтарной к-ты (**V**), $C_7H_{11}O_2N$, т. пл. 61° (Roser W., Liebigs Ann. Chem. 1883, **220**, 276). При сухой перегонке с Zn-пылью **I** и **Ia** образуется **III** и циклич. дилактам 2-карбокси-4-изопропилпиррола (**VI**), $(C_8H_9ON)_2$, т. пл. 156—157°, который омыляют в 2-карбокси-4-изопропилпиррол (**VII**), $C_8H_{11}O_2N$, т. пл. 178° (разл.). **III** и **VII** дают положительные р-ции на сосновые стружки и пробу Эрлиха. **III**, **IV** и **V** идентифицированы по УФ-спектрам. **VI** дает полосы поглощения, характерные для $>C{=}O$ и $>C{=}C$. Строение **III**, **IV**, **V**, **VI** и **VII** установлено по кривым ИК-спектров и т-ре плавления смешанных проб. Сравнение ИК-спектров **III**, α- и α′-метил-β-изопропилпирролов, которые Миядзаки считал **III**, показало, что они отличаются друг от друга. На основании полученных данных сделан вывод, что **I** является 2-карбокси-4-изопропилпирролидином, который содержит ацетильную группу и одну двойную связь внутри или вне кольца. Приведены кривые ИК-спектров полученных соединений.

IV. ДМЭ **I** восстанавливают $LiAlH_4$ в каининдиол (**VIII**), $C_{10}H_{19}O_2N$, выход 72,5%, т. кип. 168°/3 *мм*, $[\alpha]^{19}D$ $-20 \pm 0{,}5°$, а ДМЭ **Ia** в дигидрокаининдиол (**IX**), $C_{10}H_{21}O_2N$, выход 65%, т. кип. 154°/2 *мм* $[\alpha]^{18}D$ $-28{,}5 \pm \pm 0{,}9°$. По кривым ИК-спектров **VIII**, **IX** и **I** (р-ритель — фторированный парафин) установлено, что двойная связь в **I** находится в изопрениловой группе. При окислении **II** $KMnO_4$ образуются HCOOH и нелетучая фракция, при омылении которой получают метилкетон, $C_9H_{13}O_5N$ (**X**), т. пл. 205° (разл.). При озонолизе **II** образуются формальдегид и N-ацетилметилкетон, $C_{11}H_{15}O_6N$ (**XI**), т. пл. 185°, $[\alpha]^{26}D$ $-6 \pm 0{,}5°$, который при омылении превращается в метилкетон, идентичный с **X**, полученным наряду с HCOOH при озонолизе **I**. **X** образует полиморфные кристаллы, т. пл. выше 280°, дает желтое окрашивание с нингидрином, не обесцвечивает Br_2, дает положительную йодоформную р-цию и имеет характерную для кетона полосу поглощения в УФ-области. При каталитич. восстановлении **X** поглощает 1 моль H_2 и превращается в семикарбазон, $C_{10}H_{16}O_5N_4$, т. пл. 235—236° (разл.). На основании полученных результатов сделан вывод, что **I** и **II** содержат изопрениловую боковую цепь и при окислении образуют **X** и **XI**, содержащие метилкетонную группу и HCOOH или HCHO. Следовательно, **I** является 2-карбокси-4-изопропенилпирролидином и содержит $-CH_2COOH$-группу вне кольца.

V. При каталитич. восстановлении **Ia** в присутствии HCHO дает N-метилдигидрокаиновую к-ту (**XII**), $C_{11}H_{19}O_4N \cdot {}^1/_2H_2O$, т. пл. 100—110° (разл.), $[\alpha]^{19}D$ $-8°$. При этерификации **XII** получают ДМЭ **XII** (**XIII**), $C_{13}H_{23}O_4N$, т. кип. 124—126°/4 *мм*, $[\alpha]^{17}D$ $-16{,}6 \pm 0{,}5°$. ДМЭ **Ia** с CH_3J образует метйодид (**XIV**), $C_{14}H_{26}O_4NJ$, т. пл. 159—160°. При расщеплении **XIV** по Гофману Ag_2CO_3 или Ag_2O получают бетаин **Ia**, $C_{13}H_{23}O_4N \cdot H_2O$, т. пл. 104°, как промежуточный продукт, который при нагревании перегруппировывается в **XIII**. При гофмановском расщеплении **XIV** образуется только ДМЭ N-метилкаиновой к-ты. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 71818.

Резюме авторов

4812. **О яде зеленого бугоркового лиственного гриба. Сообщение X. Строение фаллоидина. Виланд, Шён** (Über die Giftstoffe des grünen Knollenblätterpilzes. X. Mitteilung. Die Konstitution des Phalloidins. Wieland Theodor, Schön Werner), Liebigs Ann. Chem., 1955, **593**, № 2, 157—178 (нем.)

Для фаллоидина $C_{35}H_{46}O_{10}N_8S \cdot 6H_2O$ (**I**), одной из составных частей ядовитого начала бугоркового лиственного гриба, на основании изучения продуктов гидролиза с последующей идентификацией их при помощи бумажной хроматографии предложена структурная

```
      NH—CO—CH—NH—CO—CH—CH2
CH3CH   OHCH2C(CH3)=CH   NH—CO—CH—      —OH
 CO   CH(OH)CH3   CONHCH(CH3)CON
      NH—CH—CO—NH—CH—CH2—S     NH    II
```

ф-ла (**II**). При гидролизе **I** 25%-ной H_2SO_4 (6 час., 100°) выделен лактон δ-оксилейценина, т. пл. 215° (разл.; из сп.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 21714.

С. Давыдова

4813. **Строение нового флавонового производного, выделенного из сердцевины черешни** (***Prunus avium***). **Шопен, Моло, Пашеко, Менцер** (Structure d'un nouveau dérivé flavonique isolé du bois de merisier (Prunus avium). Chopin Jean, Molho Darius, Pachéco Henri, Mentzer Charles), C. r. Acad. sci., 1956, **245**, № 8, 712—714; Bull. Soc. Chim. France, 1957, № 2, 192—204 (франц.)

Выделенное ранее из сердцевины *Pr. avium* «в-во $3B_2$» (РЖХимБх, 1955, 7620; РЖХим, 1956, 75077) является 5,7-диокси-8-метоксифлаваноном (**I**), выход 0,03%, т. пл. 151—152° (из сп.), [α] −56° (*c* 1,685; сп.); динитрофенилгидразон, т. пл. 223—228° (разл.). При окислении **I** H_2O_2 получена к-та, т. пл. 117°, эквив. нейтрализации 160. При метилировании **I** $(CH_3)_2SO_4$ образуются 2,3,4,6-тетраметоксихалкон (**II**), димерный, т. пл. 75° и 88—89° (из CH_3OH), и 2-окси-3,4,6-триметоксихалкон (**III**), т. пл. 142—144° (из сп.). Деметилированием **I** HJ (к-той) + P получен 5,6,7-триоксифлаванон. При нагревании (240°) или действии спирт. р-ра NaOH **I** изомеризуется в 5,7-диокси-6-метоксифлаванон (**IV**), т. пл. 176—177° (из сп.), [α]=0°, при метилировании дающий 5,6,7-триметоксифлаванон (**V**), т. пл. 155—156° (из сп.). При кипячении **I** с 30%-ным р-ром NaOH образуются 1,3,5-триокси-2-метоксибензол (иретол) и в-во состава $C_{16}H_{14}O_5$ (**VI**), т. пл. 175° (из водн. CH_3OH). Действием на **I** йода получено в-во $C_{16}H_{13}O_5J$ (**VII**), т. пл. 191—196° (из сп.). При бензилировании **I** образуется 5-окси-7-бензилокси-8-метоксифлаванон, т. пл. 112—113° (из сп.). Из 2,3,4,6-тетраметоксиацетофенона и C_6H_5CHO синтезирован **II**, из 2-окси-4,5,6-триметоксиацетофенона аналогично — 2-окси-4,5,6-триметоксихалкон (**VIII**), т. пл. 98—99° (из сп.). При циклизации кипячением с HCl (к-той + + спирт **VIII** дает **V**, а **III** — 5,7,8-триметоксифлаванон, т. пл. 156—158°. Предложены названия: для **I** «дигидровогонин», для **IV** «2,3-дигидроороксилин». Приведены данные УФ-спектров **I**, **II**, **IV**, **VI** и **VII**. Т-ры плавления исправлены.

В. Некрасов

4814. **Выделение 5-окси-3,6,7,3′,4′-пентаметоксифлавона из *Artemisia arborescens* L. I. Мазур, Мейзельс** (The isolation of 5-hydroxy-3 : 6 : 7 : 3′ : 4′-pentametoxyflavone from *Artemisia arborescens* L. Masur Yehuda, Meisels Alex), Bull. Res. Council Israel, 1955, A5, № 1, 67—69 (англ.)

Из *Artemisia arborescens* L. экстрагирован ацетоном, а из ацетона петр. эфиром 5-окси-3,6,7,3′,4′-пентаметоксифлавон (**I**), выход 3 *г* из 5 *кг* сухого растения, т. пл. 163—164° (хлф.). Строение **I** установлено на основании его хим. свойств. **I** идентифицирован по т-ре плавления смешанной пробы, сравнением УФ- и ИК-спектров с синтетич. образцом.

Г. Челпанова

4815. **Химическое изучение болезни черной гнили батата. VII. Реакция ипомеамарона с магнийбромфе-**

нилом. Кубота, Мацуура (Chemical studies on the black rot disease of sweet potato. VII. The reaction of ipomeamarone with phenyl magnesium bromide. Kubota Takashi, Matsuura Teruo), J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1953, **C4**, № 2, 248—252 (англ.)

Из продуктов взаимодействия 13,8 *г* ипомеамарона (I) с 1 молем C_6H_5MgBr выделена фракция, выход 1,7 *г*, т. кип. 138—148°/0,002 *мм*, $n^{24'5}D$ 1,5235, по-видимому, являющаяся в-вом $C_{21}H_{26}O_2$ (II). При р-ции 23,5 *г* I с 2 молями C_6H_5MgBr выделены 2,5 *г* дифенила, затем 2,3 *г* фракции, т. кип. 119—120°/0,002 *мм*, $n^{24}D$ 1,5125 (по-видимому, также II), и 4,7 *г* фракции, т. кип 145—151°/0,002 *мм*, $n^{25'5}D$ 1,5285 (вероятно, продукт расщепления тетрагидрофуранового кольца I — высоконасыщ. в-во, содержащее 2 или более C_6H_5-

CH_3 / $CH{=}C(C_6H_5)CH_2CH(CH_3)_2$ II

групп). При озонолизе этой последней фракции, а также при озонолизе II в обоих случаях образуется изовалерофенон без образования изовалериановой к-ты. Этим подтверждено, что в боковой цепи I CO-группа находится в β-положении. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 57687. Р. Топштейн

4816. Молекулярный вес нейтральной составной части китайского лекарства цзиньголань *Calystigia hydraceae.* **Сюй Чжи-фан, Цзян Ю-хэ** (金果欖中性物質分子量的測定. 許植方, 蔣幼和), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, **22**, № 1, 83—84 (кит.; рез. англ.)

По методу Раста определен мол. вес нейтр. составной части (I) китайского лекарства цзиньголань (РЖХим, 1956, 54594) 379 и 365. На основании полученного мол. веса и данных элементарного анализа предполагается, что I имеет ф-лу $C_{21}H_{24}O_6$ (вычисленный мол. вес 372, 2). Резюме авторов

4817. Витексин-4′-рамнозид из *Grataegus oxyacantha.* **Гейсман, Кранен-Фидлер** (Vitexin-4′-rhamnoside from *Crataegus oxyacantha.* Geissman T. A., Kranen-Fiedler Ursula), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 10, 226—227 (англ.)

Сравнением УФ-спектров найдено, что глюкозид *Grataegus oxyacantha* является витексин-4′-рамнозидом (I). Сравнены УФ-спектры: апигенин-7-рамнозида (II), I, 4′-метилового эфира апигенина, апигенина и витексин-4′-глюкозида из *Spirodela oligorrhiza* (в р-ре 95%-ного спирта с твердым CH_3COONa в качестве ионизирующего средства). Спектр II отличается от остальных. При гидролизе I выделен витексин. А. Юркевич

4818. Химические компоненты японского воска. О *n*-бромфенациловых эфирах японской кислоты и трихокарпиновой кислоты. Кананива, Исомо (木蠟成分に就いて. 日本酸及びトリコカルピン酸の p-bromphenacyl esters. 金庭延慶, 礒野照子), 金澤大學藥學部研究年報, Канадзава дайгаку якугакубу кэнкю нэмпо, Annual Rept Fac. Pharmacy Univ., Kanazawa, 1953, **3**, 17—21 (японск.)

n-Бромфенациловый эфир (*n*-БФЭ) японской к-ты (I) с т. пл. 134,5—135,5° (из хлф.), выделенный из смеси *n*-БФЭ, приготовленных этерификацией смеси к-т, полученных при гидролизе японского растительного воска (см. Цукамото, Якутаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1942, **62**, 375), оказался смесью *n*-БФЭ к-т C_{20} и C_{22}; омыление I привело к эквимолекулярной смеси к-т C_{20} и C_{22} с т. пл. 113°. Обработкой японского растительного воска по Сиина (Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., **40**, 706; **42**, 253; **43**, 414; **46**, 386; **47**, 674; **49**, 19, 19) удалось выделить в индивидуальном виде к-ту C_{22} (трихокарпиновая к-та), т. пл. 126°; *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 146°. Л. Яновская

4819. Синтез (±)-элевтерола. Вещества, входящие в состав *Eleutherine bulbosa* **(Mill) Urb. VII. Хабер, Эбнётер, Шмид** (Die Synthese von (±)-Eleutherol Inhaltsstoffe aus *Eleutherine bulbosa* (Mill.) Urb. VII. Haber R. G., Ebnöther A., Schmid H.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 6, 1529—1537 (нем.)

Описан синтез (±)-элевтерола (I) (см. Schmid H. и др., Helv. chim. Acta, 1950, **33**, 595, 609; 1951, **34**, 1041) из 4-аминонафтостирила (II). 4-Диазопроизводное II по Зандмейеру переводят в 4-бромнафтостирил (III), который при дальнейшем диазотировании переходит в лактон (IV) 3-бром-8-оксинафтойной-1 к-ты (IVa). Обработка IV $(CH_3)_2SO_4$ в щел. среде приводит к 3-бром-8-метоксинафтойной-1 к-те (V), амид которой при расщеплении по Гофману дает 1-амино-3-бром-8-метоксинафталин (VI), превращенный диазотированием в 1-окси-3-бром-8-метоксинафталин (VII). При попытке замещения гидроксила на CN-группу по Розенмунду — фон Брауну с помощью CuCN VII осмоляется, однако эту р-цию удается провести с ацетатом VII. Полученный при этом 3-циано-8-метокси-α-нафтол (VIII) дает при омылении элевтероловую

CH_3O OH R — I R = CH_3; X R = H — CO; CH_3O OH — IX — COOH

к-ту (IX), идентичную с препаратом, синтезированным из природного (+)-I. Конденсация IX с CH_3CHO приводит к I, т-ра плавления которого отличается от т-ры природного (+)-I (202—203°). Однако ИК- и УФ-спектры природного и синтетич. I совпадают. При конденсации IX с CH_2O получен нафталид (X). К водн. суспензии бромгидрата II (из 10,2 *г* II) добавляют р-р 3,1 *г* $NaNO_2$ (5°, 5 час.), полученную смесь выливают порциями в кипящий р-р 10 *г* CuBr в 30 *мл* 48%-ной HBr и 20 *мл* воды, кипятят 15 мин., фильтруют, из остатка этилацетатом извлекают III, выход 68%, т. пл. 256—257° (из этилацетата, сп. и водн. ацетона) (все т-ры плавления определены в блоке Кофлера). 1,84 *г* II диазотируют (630 *мг* $NaNO_2$), полученную диазониевую соль добавляют порциями при 60° к р-ру 2,7 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 3 *г* KCN в 18 *мл* воды, перемешивают 20 мин. при 60°, нагревают до кипения, фильтруют, остаток экстрагируют этилацетатом, экстракт промывают 1%-ным водн. KOH и выделяют 4-цианонафтостирил (X), выход 49%, т. пл. 245—248° (из сп., в капилляре). Диазотировать X не удалось. К р-ру 8 *г* III в 90 *мл* кипящего 2 н. KOH добавляют 90 *мл* воды и (после охлаждения) 2,4 *г* $NaNO_2$. Полученную смесь добавляют к 250 *мл* охлажд. HCl (1 : 1), нагревают медленно до 60°, выдерживают 1 час при 60—80° и отфильтровывают IV, выход 75%, т. пл. 137,5—138°. При подкислении щел. р-ра IV получают IVa, т. пл. 200—201° (с отщеплением воды). Метилированием 29,65 *г* IV диметилсульфатом (400 *мл*) в 5 н. р-ре NaOH (60°, 2 часа) получают 16,46 *г* метилового эфира V (Va), т. пл. 91° (из бзл.-петр. эф. и ацетона-петр. эф.) и 16,78 *г* V, т. пл. 195° (из хлф., бзл. и водн. ацетона). Кипячением с избытком 8%-ного спиртового р-ра KOH (3 часа) Va переводят в V, общий выход 85%. Амид V (4,91 *г* V, 10 *мл* $SOCl_2$, кипячение 10 мин. р-р хлорангидрида в эфире насыщают NH_3 при —15°) получают с выходом 91%, т. пл. 205—206° (из CH_3OH). 2,88 *г* V обрабатывают 48 *мл* 0,237 *M* р-ра NaOCl, выдерживают 1,5 часа при 50—55° и 30 мин. при 65°, добавляя 5 *мл* диоксана для растворения выделившегося масла. Эфиром извлекают VI, выход 64%, который очищают кристаллизацией из эф.-петр. эф. и хромато-

графированием на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-петр. эф. (1 : 3) вымывают немного неидентифицированного в-ва с т. пл. 151—154° (из ацетона-эф.), а смесями C_6H_6-петр. эф. (1 : 2 и 1 : 1) вымывают **VI**, т. пл. 65,5—66°. При проведении гофмановского расщепления при 75—80° наряду с **VI** образуется амин $C_{11}H_9ONClBr$, т. пл. 83—88° (из эф.-петр. эф.), содержащий Cl в ароматич. ядре. Попытки синтезировать **VI** деградацией **V** по Лоссену или по Шмидту (с полифосфорной к-той) не удались, а при применении H_2SO_4 происходит сульфирование ядра. 1,16 *г* **VI** растворяют в 40 *мл* кипящей 2 н. H_2SO_4, при охлаждении льдом добавляют конц. р-р 350 *мг* $NaNO_2$, полученный р-р нагревают в атмосфере N_2 до кипения (45 мин.), эфиром извлекают **VII**, выход 67—70%, т. пл. 111—111,5° (из CH_3OH, затем возгонка); ацетат **VII** (CH_3COONa, $(CH_3CO)_2O$, кипячение 0,5—1 час.), т. пл. 99° (из этилацетата-петр. эф.). 230 *мг* ацетата **VII** и 145 *мг* CuCN нагревают в запаянной ампуле 85 мин. при 245°, смесь экстрагируют ацетоном и нерастворимый остаток возгоняют при 130—160° в высоком вакууме; получают **VIII**, выход 72%, 167,5—168° (из CH_3OH). В тех же условиях **VII** полностью осмоляется. Омыление 125 *мг* **VIII** (1 н. NaOH, атмосфера N_2, кипячение 3,5 часа) приводит к **IX**, выход 82%, т. пл. 249—250° (разл.; из CH_3OH); метиловый эфир **IX** (**IXa**), т. пл. 127,7—128,2°; ацетат **IX**, т. пл. 248—250°; ацетат **IXa**, т. пл. 131—133°. Смесь 25,7 *мг* **IX**, 4 *мл* HCOOH, 2 *мл* CH_3CHO и 0,5 *мл* конц. HCl выдерживают 3 дня при 35°. После обработки и возгонки (170—190°/0,02 *мм*) выделяют **I**, выход 9,5%, т. пл. 179—180° (из эф. $CHCl_2$-петр. эф. (под давлением) и сп.). Аналогичной конденсацией, проведенной при 120—130° в запаянной ампуле (6 час.), из 23,8 *мг* **IX** получают 2,5 *мг* **I**. Смесь 54,7 *мг* **IX**, 6 *мл* HCOOH, 2 *мл* H_3PO_4 (*d* 1,7) и 0,7 *мл* CH_3CHO нагревают в запаянной ампуле 3 часа при 100°, добавляя каждый час по 0,7 *мл* CH_3CHO (охлаждение до — 80°). После перегонки с паром и обработки выделяют 6,4 *мг* **I**. В аналогичном опыте проведенном при 35° (14 дней), **IX** не изменилась. Приведены кривые ИК-спектров **I** и природного (+)-**I** и данные об УФ-спектре **IX**. Сообщение VI см. Helv. chim. acta, 1952, 35, 910. Л. Бергельсон

4820. **Выделение сиреневой кислоты из экстракта таннина мимозы. Кинг** (The isolation of syringic acid from mimosa tannin extract. King H. G. C.), Chemistry and Industry, 1956, № 26, 658—659 (англ.)

Эфир — $CH_3COOC_2H_5$ — фракцию, полученную из 8 *кг* таннина мимозы (*Acacia mollissima*), экстрагируют из воды $CH_3COOC_2H_5$. Получают смесь галловой (**I**) и сиреневой (**II**) к-т, которую разделяют хроматографией на целлюлозе. Выделено 4,9 *г* **I** и 162 *мг* **II**. **II** идентифицирована по т-ре плавления смешанной пробы 200—202°, УФ-спектру, величинам R_f, цветным р-циям и по образованию 4-ацетилпроизводного **II**, т. пл. 83—184°. Хроматографически также доказано наличие **II** в эфир. экстракте коры мимозы. Г. Ч.

4821. **Антохлоровые пигменты. XI. Вещества *Coreopsis maritima*. Повторное исследование *Coreopsis gigantea*. Гейсман, Харборн, Сейкел** (Anthochlor pigments. XI. The constituents of *Coreopsis maritima*. Reinvestigation of *Coreopsis gigantea*. Geissman T. A., Harborne J. B., Seikel Margaret K.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 4, 825—829 (англ.)

С помощью хроматографии на бумаге и УФ-спектроскопии в цветах *C. maritima* обнаружены: бутеин, хлорогеновая к-та, кореопсин, сульфуреин, сульфуретин, лютеолин-7-глюкозид (**I**) и новые антохлоровые глюкозиды — мареин (**II**) и маритимеин (**III**). В цветах *C. gigantea* найдены все эти в-ва (за исключением **I**), затем аглюконы **II** и **III** (оканин и маритиметин) и кофейная к-та. Приведены данные УФ-спектров и значения R_f всех в-в. Обсужден биогенезис пигментов указанных видов *Coreopsis*. Сообщение X см. РЖХим, 1956, 25849. А. Лютенберг

4822. **Антохлоровые пигменты. XII. Маритимеин и мареин. Харборн, Гейсман** (Anthochlor pigments. XII. Maritimein and marein. Harborne J. B., Gessman T. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 4, 829—832 (англ.)

Изучена структура новых антохлоровых пигментов из *Coreopsis maritima* — маритимеина (**I**) и мареина (**II**) (см. пред. реф.). При хроматографии на бумаге в 30%-ной CH_3COOH, R_f **I** 0,28; **II** 0,22. При гидролизе **II** (HCl) образуется 7,8,3′,4′-тетраоксифлаванон (**III**). Приведены данные УФ-спектров и значения R_f **III** и ряда других флаванонов; 7-метокси-8,3′,4′-триокси; 8-метокси-7,3′,4′-триокси; 7,8,4′-триокси; 6,7,3′,4′-тетраокси; 7,3′,4′-триокси (бутина); 5,7,3′,4′-тетраокси (эриодиктиола); 5,7,4′-триокси (нарингенина). Большинство флаванонов не обнаруживает раскрытия цикла в присутствии следов щелочи, но полосы УФ-спектра сдвигаются на 20—60 *мμ* в сторону видимого спектра. Установлено, что **II** является 4′-глюкозидокси-2′3′,3,4-тетраоксихалконом, а **I** — 6-глюкозидокси-7,3′,4′-триоксиауроном. При хранении **II** переходит в **I**. Из **I** получен аглюкон маритиметина (**IV**), идентичный синтетич. 6,7,3′,4′-тетраоксиаурону (из 6,7-диоксикумаранона и протокатехуальдегида). Метилированием **I** с последующим гидролизом получен 6-окси-7,3′,4′-триметоксиаурон (**V**); из вератрового альдегида и соответствующих кумаранонов синтезированы **V**, т. пл. 204—205°, и 7-окси-6,3′,4′-триметоксиаурон (**VI**), т. пл. 210—211° (оба из водн. CH_3COOH). Приведены данные УФ-спектров и значения R_f ауронов: **I**, **IV**, метилированных **I** и **IV**, **V**, **VI**, лептосина (**VII**), лептосидина (**VIII**), 6-метокси-7,3′,4′-триоксиаурона и 6,7-диметокси-3′,4′-диоксиаурона. Приведены кривые УФ-спектров: **I**, **III**, **IV**, **VII** и **VIII**. А. Лютенберг

4823. **Антохлоровые пигменты. XIII. Ультрафиолетовые спектры поглощения фенольных растительных пигментов. Полиоксиауроны. Гейсман, Харборн** (Anthochlor pigments. XIII. The ultraviolet absorption spectra of phenolic plant pigments. Polyhydroxyaurones. Geissman T. A., Harborne J. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 4, 832—837 (англ.)

Синтезирован ряд новых производных аурона (**I**) конденсацией соответствующего кумаранона с подходящими ароматич. альдегидами (РЖХим, 1956, 25849). Конденсацией оксигидрохинона с хлорацетонитрилом в эфире ($ZnCl_2$+HCl-газ) и последующим нагреванием образующегося ω-хлоркетона со спирт. р-ром Na-ацетата получен 5,6-диоксикумаранон, выход 18%, т. пл. 260° (разл., из воды). Приведены т-ры плавления синтезированных производных **I**: 4-окси-, 141—143°; 4-метокси-, 149° (оба из петр. эф.); 3′-окси-, 190—191° (из водн. сп.); 6-окси-7-метокси- (**II**), 160—162°; 5,6-диокси- (**III**), 245° (оба из водн. CH_3COOH); 5,6-диметокси- (**IV**), 168° (из сп.); 4,4′-диокси-, 237—238° (из водн. CH_3COOH); 6,4′-диокси- (**V**), 288° (разл.; из петр. эф.); 6-окси-4′-метокси-, 259°; 3′-окси-4′-метокси-, 180°; 3′-метокси-4′-окси-, 195—196° (все три из водн. CH_3COOH); 5,6,4′-триокси- (**VI**), 320° (разл.; из водн. сп.); 4,6,4′-триокси-, 295—300°; 4,3′,4′-триокси-, 310° (оба разл.; из водн. CH_3COOH); 5,6,3′,4′-тетраокси- (**VII**), 298° (разл.; из этилацетата — петр. эф.), его тетраацетат, т. пл. 234°; 6,7,3′,4′-тетраокси- (**VII**), 292° (разл.; из воды). Приведены и обсуждены данные УФ-спектров (λмакс и мин) в 95%-ном спирте и в спирт. р-ре C_2H_5ONa и окраска щел. р-ров 16 перечисленных, а также следующих

производных I: 6-окси- (IX), 2′-окси-, 4′-окси- (X), 3′,4′-диокси- (XI), 6,7-диокси- (XII), 7-окси-6-метокси- (XIII), 6,7-диметокси- (XIV), 6,7,4′-триокси- (XV), 6,3′,4′-триокси- (XVI) и 4,6,3′,4′-тетраоксиаурона. Приведены кривые УФ-спектров: I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI. В УФ-спектрах гликозидов всех природных производных I (по сравнению с УФ-спектрами агликонов) максимумы смещены на 4—6 *мμ* в сторону длинных волн.

А. Лютенберг

4824. Синтезы в ряду люмифлавина. Хеммерих, Фаллаб, Эрленмейер (Synthesen in der Lumiflavinreihe. Hemmerich P., Fallab S., Erlenmeyer H.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 5, 1242—1252 (нем.; рез. англ.)

Описан простой метод синтеза люмифлавина (I) и его производных, дающий возможность получить аналоги I: 2-тиолюмифлавин (II) и 2-люмифлавимин (III), обладающие окислительно-восстановительными свойствами и способностью давать с металлами клешневидные соединения и являющиеся потенциальными антиметаболитами рибофлавина. 3,4-диметиланилин (IV) → (N-(*n*-толуолсульфонил)-IV, т. пл. 142,5—143,5° (из сп.; т-ры плавления в-в, плавящихся ниже 250°, определены в блоке Кофлера и испр.) → N,3,4-триметил-N-(*n*-толуолсульфонил)-анилин (V), т. пл. 70,5—71°, → (омыление конц. HCl) → N,3,4-триметиланилин (VI), выход 83,5% (из расчета на IV), т. кип. 113—114,5°, *nD* 1,558; нитрозамин, т. пл. 32,5—33° (из CH_3OH при —20°); пикрат, т. пл. 133—136° (из сп.). При омылении V конц. H_2SO_4 образуется 6-(*n*-толуолсульфонил)-VI, выход 30—40%, т. пл. 144—145° (из сп.). Сочетание р-ра VI в конц. HCOOH с взвесью диазотированной *n*-$NH_2C_6H_4COOH$ приводит к 6-(*n*-карбоксифенилазо)-VI, $C_{16}H_{17}O_2N_3$ (VII), выход 59% (из расчета на VI), т. пл. 213,5—215° (из толуола). При сочетании VI с р-ром диазониевой соли в ацетатном буфере образуется изомерное VII *N*-*n*-карбоксифенилазопроизводное (VIII), т. пл. 190—191° (из разб. NH_4OH). Конденсация 3 *г* VII с 2 *г* барбитуровой к-ты (IX) по Тишлеру приводит к 2,2 *г* I. Из VII и 2-тио-IX получен II, содержащий после высушивания (20°/0,01 *мм*, 12 час.) 0,5 моля HCOOH, выход 82,5%, т. разл. 310° (осаждение р-ра в HCOOH изопропиловым эфиром в присутствии абс. C_4H_9OH). Из 3 *г* VII и 2 *г* 2-имида IX получено ~50 *мг* III, содержащего после высушивания при 20°/0,01 *мм* ~1,5, а при 110°/0,01 *мм* (5 час.) 1 моль HCOOH, т. разл. ~330° (из HCOOH-C_4H_9OH-($(CH_3)_2CH)_2O$; темнеет при 150°). Наряду с III выделены соединения $C_9H_9O_4N_3$, выход 0,3 *г*, и $C_{11}H_{12-14}ON_2$ (X), выход 90 *мг*, масло, кристаллизующееся при высушивании (50°/0,01 *мм*); сублимат (100°/0,01 *мм*), т. пл. 140—170°; пикрат, т. разл. 368° (из сп.; при 235° начинается отщепление пикриновой к-ты). Приведены *R* (HCOOH-*н*-C_4H_9OH-вода, 10 : 77 : 13), цвет, флуоресценция в УФ-свете: I 0,33, светло-желтый, желто-зеленая; II 0,36, краснофиолетовый, не флуоресцирует; III 0,38, темно-желтый, зеленая (цвета резеды). При конденсации VIII с IX образуется, по-видимому, 5-(*n*-карбоксифенилазо)-IX. Сочетание *n*-нитранилина с VI приводит к маслу, из которого хромотографически выделены 3 соединения, являющиеся, по мнению авторов, 6-, 2- и N-(*n*-нитрофенилазо)-VI, т. пл., соответственно, 176—177,5°, 139—141° и 99—100° (из петр. эф.-бзл., 1 : 1). Со скелетным Ni при ~20° и атмосферном давлении VII легко гидрируется, VIII не гидрируется.

Р. Топштейн

4825. Строение далбергина. Ахлувалия, Сахни, Сешадри (Constitution of dalbergin. Ahluwalia V. K., Sawhney P. L., Seshadri T. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B—C) 15, № 2, B66—B68 (англ.)

Далбергин (I), $C_{16}H_{12}O_4$, при метилировании образует метил-I, выход 1 *г* (из 1 *г* I), т. пл. 145—146° (из CH_3OH), который при деметилировании HJ-к-той в $(CH_3CO)_2O$ (145—150°, 2 часа) дает нор-I, $C_{15}H_{10}O_4$, т. пл. 268—269° (из этилацетата-петр. эф.); диацетат нор-I, т. пл. 157—158° (из CH_3OH). Для сравнения синтезирован ряд кумаринов (КМ): из 8,1 *г* диметилэскулетина в ацетоне и р-ра диазотированного анилина (+CH_3COONa + $CuCl_2$) — 3-фенил-6,7-диметокси-КМ (II), выход 2 *г*, т. пл. 167—168° (из этилацетата-петр. эф.); деметилированием 0,5 *г* II (см. выше) — 3-фенил-6,7-диокси-КМ (III), выход 0,3 *г*, т. пл. 244—245°; диацетат III, т. пл. 187—188°, получен также нагреванием смеси 1 *г* 2,4,5-триоксибензальдегида и 3 *г* $C_6H_5CH_2COONa$ в $(CH_3CO)_2O$ (170—180°, 4 часа). Аналогично из 5 *г* 1,2,3-триоксибензальдегида синтезирован 3-фенил-7,8-диацетокси-КМ (IV), выход 5 *г*, т. пл. 174—175° (из сп.); при гидролизе 5 *г* IV нагреванием с HCl в водно-спиртовой среде (2 часа) образуется 3-фенил-7,8-диокси-КМ, выход 4 *г*, т. пл. 209—210° (из этилацетата), превращенный метилированием в 3-фенил-7,8-диметокси-КМ, т. пл. 138—139° (из этилацетата). I и его производные не идентичны ни с одним из синтезированных в-в; этим доказано, что I не является производным ни 3-фенилэскулетина, как принималось (РЖХим, 1953, 6559), ни 3-фенилдафнетина.

Г. Лазурьевский

4826. Квассин и *нео*-квассин. Часть III. Хансон, Яквисс, Ламбертон, Робертсон, Савиг (Quassin and *neo*-quassin. Part III. Hanson K. R., Jaquiss D. B., Lamberton J. A., Robertson Alexander, Savige W. E.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4238—4250 (англ.)

Показано, что квассин (I) не содержит гидроксильной группы. Его лактонная система (γ- или δ-типа) не является αβ или βγ ненасыщ. и к α-углеродному атому этой системы присоединен один атом водорода. I и *нео*-квассин содержат две хромофорные системы (2,4,4-триметоксициклогексен-1-она-3 и 1-оксо-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидронафталина). Деметилирование I до бисноркквассина сопровождается необратимой мол. перегруппировкой. Омыление норквассина и норнеоквассина теплым водн. р-ром NaOH до соответствующих оксикислот включает деструкцию енола и модификацию второй хромофоры. С норквассином это изменение не затрагивает имеющуюся лактонную систему. Часть II см. РЖХим, 1955, 37429. Л. Аксанова

4827. Хиноны и родственные им соединения. Джонсон (Quinones and related compounds. Johnson A. W.), Sci. Progr., 1957, 45, № 179, 511—518 (англ.)

Предложение обзора по хинонам (см. РЖХим, 1954, 41136), включающее хинонметины и хинонимины, встречающиеся в природе.

В. Беликов

4828. Новые данные о сиалевых кислотах. Вернер, Бликс (Recent studies on sialic acids. Werner I., Blix G.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, 65, № 1—2, 202—206 (англ.)

Сиалевыми к-тами (СК) названы кристаллич. нестойкие (особенно при pH 4,5) полиоксикислоты, выделенные из муцина подчелюстной слюнной железы животных. Состав СК желез: бычьей $C_{13}H_{23}NO_{11}$ (I), конской $C_{13}H_{23}NO_{10}$ (II), овечьей $C_{11}H_{19}NO_9$ (III), свиной $C_{11}H_{19}NO_{10}$ (IV). Обнаружены в I и II одна CH_3COO- и одна CH_3CON-группы, в III одна CH_3CON-группа, в IV $HOCH_2CO$-группа. Из мочи, протеинов плазмы и ряда нормальных и патологич. тканей тела человека и из овомуцина выделена СК, идентичная с III; содержание СК в материалах 3—20% (дана таблица). I, III и IV удалось превратить в метоксинейраминовую к-ту (V). Вероятно, СК и V являются производными одного и того же в-ва состава $C_9H_{17}NO_8$. III идентична с гинаминовой к-той

из женского молока и, вероятно, с лактаминовой к-той из коровьего молозива. IV содержит 6 НО-групп и образует кристаллич. монометоксиметиловый эфир. Нагреванием СК в щел. среде получена пиррол-α-карбоновая к-та. В. Некрасов

4829. Синтез прунитрина. Земплен, Фаркаш (Notiz über die Synthese des Prunitrins. Zemplén Géza, Farkas Loránd), Chem. Ber., 1957, **90**, № 5, 836—837 (нем.)

Метилированием софорикозида (4′-глюкозид 5,7,4′-триоксиизофлавона) (I) CH_3J синтезирован 4′-глюкозид (II) 5,4′-диокси-7-метоксиизофлавона (III), идентичный природному прунитрину, кислотным гидролизом которого получен III (прунетин). Взвесь 2 *г* I в 30 *мл* CH_3OH, 2 *г* K_2CO_3 и 2 *мл* CH_3J кипятят 5 час., подкисляют CH_3COOH, отгоняют р-ритель, остаток извлекают 60 *мл* этилацетата, приливают несколько капель воды и через 3—4 дня отделяют II, т. пл. (после высушивания в вакууме при 100°) 235—236°, $[\alpha]^{20}D$ —15,4° (пиридин). 0,2645 *г* II, 15 *мл* 50%-ного CH_3OH и 40 *мл* 10%-ной H_2SO_4 кипятят 3 часа и отделяют III, выход 0,1395 *г*, т. пл. 239—240° (из 5%-ного CH_3OH); диацетат, т. пл. 226—227°; 4′-метиловый эфир, т. пл. 138—139°; 4′-метиловый эфир-5-ацетат, т. пл. 202°. Д. Витковский

4830. Выделение и выяснение строения моллисакацидина, нового лейкоантоцианидина из ядровой древесины австралийского черного дерева *Acacia mollisima*. Кеплер (The isolation and constitution of mollisacacidin, of new leucoanthocyanidin from the heartwood of *Acacia mollisima* Willd. Keppler H. H.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2721—2724 (англ.)

Из ацетонового экстракта древесины *Acacia mollisima* выделены моллисакацидин-*цис*-3,4,7,3′4′-пентаоксифлаван $C_{15}H_{14}O_6 \cdot 2H_2O$ (I), т. пл. 125—130° (из воды), $[\alpha]^{18}D$ 12,6° (*с* 1,; CH_3OH), а также пинит и стероид $C_{26}H_{46}O$ (II), т. пл. 160—161° (из CH_3OH); ацетат, т. пл. 167—169° (из CH_3OH), а также пинитол и стероид, т. пл. 160—161°. Метилированием I [CH_2N_2 или $(CH_3)_2SO_4$] получен триметиловый эфир I, т. пл. 129° (из эф.+ петр. эф.), при окислении $KMnO_2$ дает 4-метоксисалициловую и вератровую к-ты. Получен пентаацетат I. Фустин (III) из древесины *Rhus glabra* при гидрировании с PtO_2 в CH_3OH дает I. При хроматографии I на бумаге (6%-ная CH_3COOH) найдено R_f 0,64. Приведены данные УФ-спектров I, II и III. Г. Воробьева

4831. Исследование летучих веществ чеснока. Халецкий А. М., Резник М. Б., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 6, 1727—1730

Из измельченного чеснока продуванием N_2 (~20°) выделялись летучие в-ва (ЛВ), улавливаемые охлаждением (от —70 до —80°), выход 0,03%; они в 20 раз биологически активнее (на парамециях), чем в-ва, выделяемые перегонкой с паром, а отличаются от них по запаху. В 5%-ном р-ре $HgCl_2$ ЛВ образуют осадок состава $C_6H_6OSHg_4Cl_4$, чем доказывается наличие в ЛВ диаллилсульфоксида. В. Зеткин

4832. Химическое исследование веществ, экстрагируемых из древесины черной ольхи. Винхауз, Деслер (Chemische Untersuchung der Extraktstoffe des Schwarzerlenholzes. (Alnus glutinosa, Gaertner). Wienhaus Heinrich, Dässler Hans-Günther), Holz Roh- und Werkstoff, 1956, **14**, № 11, 447—449 (нем.)

Из древесины черной ольхи эфиром экстрагируется жирное масло ($n^{20}D$ 1,4805, кислотное число 17,56) в кол-ве 1,2% от веса сухой древесины; в нем содержится (в %): жирных к-т 76,4, неомыляемых 14,3, глицерина 3,68. Жирные к-ты состоят из 16,4% твердых и 82,1% жидких, в составе последних (в %) 36,4 олеиновой, 41,4 линолевой и 3,3 линоленовой к-ты. При экстракции древесины метанолом выделяется окрашенное в-во $C_{24}H_{26}O_{10}$ в кол-ве 3,2%, обладающее дубящими свойствами, при хранении его на воздухе наблюдалось образование флобафена. При экстракции неомыляемой части эфиром выделены: в-во $C_{30}H_{50}O$, т. пл. 269°, вероятно, идентичное тараксеролу, и в-во $C_{23}H_{34}O$, т. пл. 224°. Н. Рудакова

4833. Лактоны. Часть V. Эксперименты, относящиеся к микофеноловой кислоте. Логан, Ньюболд (Lactones. Part V. Experiments relating to mycophenolic acid. Logan W. R. Newbold G. T.), J. Chem. Soc., 1957, May, 1946—1951 (англ.)

Для подтверждения строения микофеноловой к-ты (6-(5′-карбокси-3′-метилцентен-3′)-5-метокси, 7-окси-4-метилфталида), продукта метаболизма *Penicillium brevi-compactum*, и расположения заместителей в ядре синтезирован 6-карбоксиметил-5,7-диметокси-4-метилфталид (I), который оказался идентичным с в-вом, полученным ранее (Birkinshaw и др., Biochem. J., 1948, **43**, 216) при озонолизе 6-(5′-карбокси-3′-метилпентен-3)-5,7-диметокси-4-метилфталида с последующим окислением йодом. При бромировании диметилового эфира орселиновой к-ты (II) установлено, что вначале бромируется ядро, а затем присутствие о-*Br*-заместителя активирует бромирование CH_3-группы. Из этилового эфира орселиновой к-ты получен этиловый эфир эвернинoвой к-ты, который при обработке $(CH_3)_2SO_4$ в 2 н. NaOH дает II, т. пл. 142—143° (из водн. сп.). К II в р-ре сухого CCl_4 при облучении 150 *вт* лампой и нагревании до кипения по каплям прибавляют 2 моля брома в течение 1,5 часа. Р-ритель отгоняют в вакууме, остаток кипятят 3 часа с 2 н. NaOH, экстрагируют $CHCl_3$, подкисляют HCl (к-той), осадок экстрагируют $CHCl_3$. Экстракт промывают 10%-ным р-ром $NaHCO_3$. При подкислении р-ра бикарбоната выделена 3-бром-4,6-диметокси-2-метилбензойная к-та (III), т. пл. 210° (разл.; из водн. сп.). Метиловый эфир (МЭ), III (IV), т. пл. 120—121° (из водн. CH_3OH). Из $CHCl_3$-экстракта после удаления р-рителя и гидролиза 2 н. NaOH выделен 4-бром-5,7-диметоксифталид (V), т. пл. 246—248° (из CH_3OH-$CHCl_3$). III получена также при обработке II 1,05 моля N-бромсукцинимида при облучении 60 *вт* лампой. Т-ра плавления и смешанная т-ра плавления с к-той, полученной ранее, 210—211°. IV вновь подвергают фотобромированию 1 молем Br_2 в р-ре CCl_4 и получают МЭ 3-бром-2-бромметил-4,6-диметоксибензойной к-ты (VI), т. кип. 60—80°, т. пл. 118,5—119° (из петр. эф.). VI получен также при бромировании МЭ II 2 молями Br_2, т. пл. и смешанная т. пл. 118—119°. VI при омылении 2 н. NaOH 2 часа дает V, т. пл. и смешанная т. пл. 246—248° (из CH_3OH=$CHCl_3$). IV в CCl_4 и C_6H_6 при нагревании с 1,05 моля N-бромсукцинимида и облучении 150 *вт* лампой 1,5 часа и последующем гидролизе 2 н. NaOH дает бромфталид, т. пл. и смешанная т. пл. 243,5—244,5° (из $CHCl_3$-CH_3OH). Из бикарбонатной промывки выделена бромкислота, т. пл. 206,5—207°. III при нагревании с хинолином и Cu-порошком при 210—230° (в бане) декарбоксилируется, давая 2-бром-3,5-диметокситолуол, т. пл. 53,5—54,5° (из водн. сп. с последующей сублимацией). Гидрирование 1,56 *г* V над Pd/C (из 1,2 *г* 2,5%-ного $PdCl_2$ на угле и 3,0 *г* MgO) в течение 12 час. приводит к 5,7-диметоксифталиду (VII), т. пл. 151—153° (из $CHCl_3$ + + CH_3OH). При окислении VII щел. р-ром $KMnO_4$ получена 3,5-диметоксифталевая к-та, т. пл. 159° (разл.). VII хлорметилируют CH_2O и HCl по методу, модифицированному Вильсоном (Wilson и др., J. Organ. Chem., 1951, **16**, 792), и получают 4-хлорметил-5,7-диметоксифталид (VIII), т. пл. 187,5—189° (из этилацетата-петр. эф.). Гидролиз VIII р-ром Na_2CO_3 в течение 1,5 часа приводит к 4-оксиметил-5,7-диметоксифталиду

(IX), т. пл. 233,5—240° (из сп.). Кислая фракция дает 5,7-диметоксифталанкарбоновую-4 к-ту (X), т. пл. 221—222,5° (из этилацетата). X получена также при нагревании IX с р-ром CH_3ONa (50 *мг* Na, 10 *мл* CH_3OH) в течение 7,5 часа, т. пл. и смешанная т. пл. 221—222°. VIII гидрируют над Pd/C и MgO в сухом этилацетате до 5,7-диметокси-4-метилфталида (XI), т. пл. 202—203° (из этилацетата-петр. эф.). При хлорметилировании XI получен 6-хлорметил-5,7-диметокси-4-метилфталид (XII), т. пл. 107—107,5° (из C_6H_6-петр. эф.), который при обработке KCN дает 6-цианометил-5,7-диметокси-4-метилфталид (XIII), т. пл. 129—131,5° (из C_6H_6-петр. эф.). XIII при омылении 10%-ным р-ром NaOH дает I, т-ра плавления и смешанная т-ра плавления с образцом, полученным из природного в-ва, 152—153° (из C_6H_6-петр. эф.). ИК-спектры обеих к-т идентичны. МЭ I (синтетич.), т. пл. 92—93,5°, из природного в-ва, т. пл. 93—94°, не дают депрессии т-ры плавления. XII гидролизуют водн. р-ром Na_2CO_3 и получают 6-оксиметил-5,7-диметокси-4-метилфталид (XIV), т. пл. 103—104° (из C_6H_6-петр. эф.). При окислении XIV CrO_3 в CH_3COOH после 3-кратной перекристаллизации и сублимации при 100° и 10^{-3} *мм* получен 6-формил-5,7-диметокси-4-метилфталид, т. пл. 131,5—133° (из петр. эф.). Приведены $\lambda_{макс}$ в-в в УФ-области (в сп.). Часть IV, см. РЖХим, 1957, 63463.

Л. Аксанова

4834. Структура иминокислот из *Convallaria majalis*. Виртанен (Zur Struktur der Iminosäure aus *Convallaria majalis*. Virtanen A. I.), Angew. Chemie, 1955, 67, № 19—20, 619 (нем.)

Обзор. Библ. 20 назв. Л. А.

4835. Изучение мочи коров. Часть 2. Химическая структура фенольных соединений, выделенных из мочи коров. Суэмицу, Хиура, Накадзима (Studies on cow's urine. Part 2. On the chemical structure of a phenolic compound obtained from cow's urine. Suemitsu Rikisaku, Hiura Makoto, Nakajima Minoru, 日本農藝化學會誌 Нихон ногэй кагачу кайси, J. Agic. Chem. Soc., Japan, 1955, 29, № 8, 591—595 (японск.; рез. англ.)

Выделенное из мочи коров фенольное соединение $C_{15}H_{14}O_3$, т. пл. 186—189°, $[\alpha]^{22}D$ —20°, является 7-окси-3(4′-оксифенил)-хроманом (I), I синтезирован по методу Марриана (J. Biol. Chem., 1939, 1927, 649). Идентичность синтетич. и природного в-в доказана ИК-спектрами и смешанными т-рами плавления: I идентичен с экволом, выделенным Маррианом из мочи кобыл. При щел. плаве I при 300—320° получены резорцин и *n*-оксибензойная к-та. Диметиловый эфир I, т. пл. 88—89°, $[\alpha]^{22}D$ —17,4°, окислен избытком CrO_3 до анисовой к-ты и 3,2 моля CrO_3 до кетона $C_{17}H_{16}O_4$, т. пл. 121—122°. Диацетат, т. пл. 120—122°, $[\alpha]^{22}D$ —19,3°, окислен до кетона $C_{19}H_{16}O_6$, т. пл. 151—156°.

Резюме авторов

См. также: Углеводы и родств. соед. 1424Бх, 1809Бх, 1918Бх. Стероиды 3562, 5623—5631; 1440Бх, 1616Бх. Алкалоиды 3565, 5622; 1478Бх, 2007Бх, 2008Бх, 2012Бх. Витамины 1435Бх, 1461Бх, 1462Бх. Антибиотики 1861Бх, 1864—1867Бх, 1879Бх, 1902Бх, 1903Бх, 1959Бх, 1960Бх. Аминокислоты и белки 3858, 3909; 1481Бх, 1490—1492Бх, 1496Бх, 1497Бх. Др. природн. в-ва 1818Бх, 1979Бх

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 4836—5479 № 2 25 января 1958 г.

III

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
(Часть 1)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *В. И. Елинек, Н. А. Ширяева*

4836. **Состояние химической промышленности Европы.**— (La situazione delle industrie chimiche europee.—), Idrocarburi, 1957, 6, № 3, 37—40 (итал.)

4837. **Развитие польской химической промышленности.** Тарновский (Rozwój polskiego przemysłu chemicznego na tle przemysłu światowego. Tarnowski Konstanty), Przegl. techn., 1957, 78, № 10, 426—429 (польск.), 429—431 (англ.)

4838. **Итальянская химическая промышленность в 1956 г.** Видотто (L'industria chimica italianá nel 1956. Vidotto Leo), Chimica e industria, 1957, 39, № 3, 249—251; № 4, 321—323 (итал.)

4839. **Химическая промышленность Пуато-Шаранта-Лимузен (Франция).** Галло (Les industries chimiques du Centre — Ouest. Poitou-Charentes-Limousin. Gallo A.), Ind. chim., 1957, 44, № 477, 101—104 (франц.)

4840. **Роль химиков в атомном веке. О дальнейшем развитии ядерной химии и области ее применения.** Вестермарк (Kemisten i atomåldern. Något om den senaste utvecklingen inom kärnkemin och dess tillämpningar. Westermark Torbjörn), Svensk. kem. tidskr., 1956, 68, № 11, 549—568 (швед.)
Обзор. Библ. 27 назв. К. Герцфельд

4841. **Некоторые вопросы будущего развития радиохимии.** Кукелбергс, Гослен, Венне (Quelques aspects futurs de la radiochimie. Coekelbergs R., Gosselain P., Van der Venne M.), Ind. chim. belge, 1957, 22, № 2, 153—164 (франц.; рез. флам., англ., нем.)
Рассмотрены возможности использования ядерной энергии для осуществления хим. р-ций. Указаны основные особенности радиационно-хим. р-ций. Приведены выходы G (число молекул продукта на 100 *эв* поглощенной энергии) для 21 процесса. Для проведения р-ций можно использовать: излучение продуктов деления (энергия которого составляет лишь небольшую часть всей энергии деления) и кинетич. энергию осколков деления, представляющую основную массу энергии деления. Второй путь более перспективен. Показана рентабельность получения по второму пути NO_2 ($G = 6$) на N_2 и O_2 и C_2H_2 из CH_4 ($G = 5$). Библ. 56 назв. В. Левин

4842. **Обобщение передовых методов работы в химической промышленности.** Вайсберг Н. С., Исаков И. Е., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 66, 21—38

4843. **Организация изучения и обобщения передового опыта в условиях непрерывных химических производств.** Ткачев С. Ф., Тесленко-Пономаренко Ф. Ф., Тр. Харьковск. инж.-экон. ин-та, 1956, 7, 53—63

4844. **Нормирование аппаратурных процессов в непрерывно-поточных производствах химической промышленности.** Кодолов И. В., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 66, 65—77

4845. **Особенности в проектировании заводов, ведущие к снижению стоимости эксплуатационных расходов.** Джонсон, Даниэлс (Design your plants for low maintenance. Johnson Russell G., Daniels Ludlow S.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 3, 195—199 (англ.)
Рассматриваются мероприятия для снижения расходов при эксплуатации, которые необходимо предусмотреть при проектировании. Г. Рабинович

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. А. Жужиков, Б. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский*

4846. **Применение современных представлений из области гидродинамики в исследованиях процессов химической технологии.** Хьюз (Use of modern developments in fluid mechanics to aid chemical engineering research. Hughes Richard R.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 6, 947—955 (англ.)
Дан обзор за 1953—1956 гг. по вопросам: 1) турбулентности и перемешивания в потоках; 2) полей скоростей, т-р, конц-ий в трубах и каналах; 3) обтекания тел и движения потоков через слои насадочных тел; 4) скоростных полей в циклонных сепараторах; 5) устойчивости жидкостных пленок; 6) образования капель и пузырей. Библ. 24 назв. Ю. Петровский

4847. **Неизотермический поток вязкой неньютоновской жидкости.** Джи, Лайон (Nonisothermal flow of viscous non-Newtonian fluids. Gee R. E., Lyon J. B.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 6, 956—960 (англ.)
Приложение обычных ур-ний гидродинамики к неизотермич. потоку вязкой неньютоновской жидкости затрудняется следующими обстоятельствами: 1) вязкость такой жидкости сильно зависит от т-ры, вслед-

ствие чего теплопередача влияет на распределение скоростей; 2) необходимо учитывать выделение тепла, обусловленное трением, а также охлаждение при расширении; 3) в зависимости от т-ры существенно изменяются коэф. температуропроводности и теплоемкость. Выполнено решение ур-ний потока для неньютоновской жидкости, движущейся в круглой трубе (Т), т-ра стенки которой постоянна по длине, но отлична от начальной т-ры жидкости. Предполагается, что Т заполнена жидкостью, т-ра которой равна t_0; в момент начала отсчета на входе в Т жидкости сообщается давление P_0 и одновременно стенке Т придается желательная т-ра t_w; в дальнейшем P_0 и t_w остаются неизменными, так же как и t_0 на входе. Сделаны допущения: 1) линии постоянной скорости в поперечном сечении Т представляют собой окружности; 2) перенос тепла в осевом направлении за счет теплопроводности мал по сравнению с переносом в радиальном направлении; 3) в отношении кол-ва движения и сплошности жидкость считается несжимаемой; 4) поток в радиальном направлении мал по сравнению с потоком в осевом направлении. Для проверки полученного решения проведены опыты с расплавленной акриловой смолой, которая подвергалась охлаждению маслом при течении внутри Т диам. 3,2 и 6,4 *мм*, длиной 100 и 400 *мм*; $P_0 = 56 \div 210$ *кг/см²*; $t_w = 150 \div 250°$; $t_0 = 250°$. Для этих же условий были проведены расчеты по выведенным ур-ниям, учитывающим падение давления, т-ру жидкости и стенки Т, форму и размеры канала и свойства жидкости. Получено хорошее совпадение опытных и расчетных данных. Ю. Петровский

4848. Распределение статического давления в свободной турбулентной струе. Миллер, Камингс (Static pressure distribution in the free turbulent jet. Miller David R., Comings Edward W.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 6, 985 (англ.)

При обработке опытных данных, полученных при исследовании свободной турбулентной струи (СТС), обычно предполагают, что градиент статич. давления в основном направлении движения СТС пренебрежимо мал: это позволяет считать постоянным кол-во движения в поле СТС и приводит к полуэмпирич. решениям. В то же время опытным путем установлено, что кол-во движения убывает по мере удаления от насадка, причиной чего, по-видимому, является существенное изменение статич. давления. Исследована двумерная СТС воздуха, вытекающая из прямоугольного насадка сечением $508 \times 12,7$ *мм*, длинная сторона которого расположена вертикально. Низкая скорость воздуха, составлявшая 22 *м/сек* (Re = 17 800), позволяла считать поток несжимаемым. Все измерения производились в горизонтальной плоскости, равноудаленной от краев отверстия, в 11 точках по ширине отверстия, а также в ряде сечений СТС на различном удалении от насадка. Получены данные о распределении статич. давления, составляющих скорости и касательного напряжения, которые представлены в виде графиков. Установлено, что в СТС статич. давление отрицательно. Ю. Петровский

4849. Разрушение жидкостной струи в массе более плотной жидкости. Кристиансен, Хиксон (Breakup of a liquid jet in a denser liquid. Christiansen R. M., Hixson A. Norman), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 6, 1017—1024 (англ.)

Выполнен теоретич. анализ истечения струи менее плотной жидкости из сопла в среду неподвижной более плотной жидкости, рассмотрены условия разрушения струи и получены соотношения, позволяющие определить размеры и число образующихся капелек дисперсной фазы, а также установить параметры, при которых поверхность капелек дисперсной фазы становится максим. Для проверки полученных соотношений экспериментально исследован процесс истечения ряда р-ров через пять различных сопел, которые вводились в основание стеклянной колонны прямоугольного сечения, заполненной более плотной жидкостью. Использовались различные трехкомпонентные двухфазные системы, характеризовавшиеся существенно различными поверхностными натяжениями на границе раздела фаз. Характер распределения капелек дисперсной фазы, их размеры и форма определялись на основании фотоснимков. Ю. Петровский

4850. Экспериментальное исследование распределения температур и скоростей в вихревом потоке большой скорости. Хартнетт, Эккерт (Experimental study of the velocity and temperature distribution in a high-velocity vortex-type flow. Hartnett J. P., Eckert E. R. G.), Trans. ASME, 1957, 79, № 4, 751—758 (англ.)

Экспериментально изучено распределение т-р и скоростей в вихревом потоке, который создавался в вихревой трубе (ВТ) Ранка. ВТ диам. 75 *мм* и длиной 760 *мм* выполнена из прозрачного органич. стекла; воздух вводился через 8 тангенциальных сопел, которые сообщали ему движение по винтовой линии. Сопла расположены у одного из концов ВТ, который был закрыт глухой перегородкой: весь поток выводился через кольцевой зазор на противоположном конце, образованный внутренней кромкой ВТ и конусом, положение которого фиксировалось установочным винтом. На расстоянии 25, 75, 150, 300 и 500 *мм* от сопел выполнены отверстия для ввода в ВТ датчиков измерительных приборов. Опыты проводились при давлении воздуха на входе в сопла, равном 0,7; 1,05 и 1,4 *ати*; две серии опытов выполнены с другими выпускными устройствами (диафрагмой и соплом). В указанных сечениях ВТ определялись вектор скорости, полное давление P, статич. давление P_s, термодинамич. т-ра T_s и т-ра адиабатически заторможенного потока T. Установлено, что радиальная составляющая скорости незначительна; давление на входе воздуха не влияет на вектор скорости. Основной поток газа движется вдоль оси по направлению к выходному отверстию, сосредоточиваясь у стенок ВТ; в осевой части ВТ, ограниченной радиусом 19 *мм*, наблюдается движение газа в обратном направлении, т. е. к расширительным соплам. Поля P, P_s и T свидетельствуют о разделении потока на два слоя, один из которых, прилегающий к стенкам ВТ, характеризуется высоким энергетич. уровнем (высокие значения T), а другой, в осевой части ВТ — низким энергетич. уровнем (низкие значения T). В пределах данного сечения ВТ изменения T_s выражены менее резко, чем T; различия в значениях T_s по сечению сглаживаются по мере приближения к выходному отверстию. Геометрич. характеристика выпускного устройства очень существенно влияет на характеристики потока в ВТ. Дана теоретич. интерпретация результатов исследования. Ю. Петровский

4851. Вихревая труба Ранка — Хилша. Шеллер, Браун (The Ranque — Hilsch vortex tube. Scheller William Alfred, Brown George Martin), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 6, 1013—1016 (англ.)

Выполнено исследование полей т-ры, давления и скорости в вихревой трубе (ВТ) при расширении 40 *нм³/час* воздуха, поступавшего под давл. 5,25 *кг/см²* при т-ре 46,5°. ВТ выполнена из латуни и характеризовалась внутренним диам. 25 *мм*; горячий участок ВТ длиной 1090 *мм* имел на конце вентиль; холодный участок ВТ длиной 330 *мм* отделен от камеры расширения диафрагмой с отверстием диам. 9,5 *мм*. Расширение воздуха производилось через 4 тангенциальных

канала, сообщавших ему вихревое движение. Измерение выходящих потоков воздуха осуществлялось ротаметрами, т-ра определялась медь-константановыми термопарами, помещенными в тонкие иглы от шприца. Для измерения статич. и полного давления также применены иглы от шприца, которые размещались на горячем участке ВТ на расстоянии 32, 108 и 185 *мм* от места ввода воздуха; определение давления производилось в 8 точках по радиусу. Кол-во охлажденного воздуха 50,6%; для потока горячего воздуха значения критерия Маха М = 0,068 ÷ 0,647, скорость по касательной 25—224 *м/сек*. На основании опытных данных построены поля статич. и полного давлений, термодинамич. т-ры, т-ры адиабатически заторможенного потока и скоростей, существующих в горячем участке ВТ; из их рассмотрения следует, что максимальные скорость, статич. и полное давления и миним. термодинамич. т-ра существуют в сечении ВТ, близком к каналам для ввода воздуха, т. е. на входе в горячий участок ВТ. При поступлении в ВТ воздух подвергается адиабатич. расширению через выходные отверстия подводящих каналов, что связано с возрастанием скорости и уменьшением теплосодержания и т-ры: происходит разделение воздуха на горячий и холодный слои. Термодинамич. т-ра воздуха в осевой части ВТ выше, чем у периферии, что приводит к переносу тепла по направлению к стенкам. Поле т-р адиабатически заторможенного потока также свидетельствует о переносе энергии от воздуха в осевой части ВТ к воздуху у стенок ВТ. Через отверстие в диафрагме из горячего участка ВТ в холодный выводится та часть воздуха, которая находится у оси ВТ. Явления, происходящие в ВТ, весьма сложны и в настоящее время еще не могут быть полностью объяснены. Ю. Петровский

4852. **Двухфазный поток в капиллярах. Уайтсел** (Capillary two-phase flow. Whitesel H. A.), Refrig. Engng, 1957, 65, № 4, 42—44, 98—99 (англ.)

Рассмотрено течение двухфазного потока в капиллярных трубках применительно к расчету и проектированию дроссельных устройств автоматич. холодильных установок. Выведено ур-ние, определяющее расход газа при совместном движении через капилляр неконденсирующегося газа и нелетучей жидкости (напр. воздуха и воды), применимость которого подтверждена экспериментально. Аналогичное ур-ние получено для двухфазного потока насыщ. хладагента с любым паросодержанием на входе в капилляр, причем учитывается испарение жидкости, обусловленное понижением давления при движении через канал. Применимость ур-ния проверена на фреоне-12. Приведено также ур-ние для вычисления фактора трения (в ур-нии Фаннинга для двухфазного потока), включающее факторы трения для газовой и жидкой фаз; расчетные результаты, основанные на этом ур-нии, удовлетворительно согласуются с опытными данными.
Ю. Петровский

4853. **Гидродинамические свойства псевдоожиженного слоя. Часть II. Новая теория псевдоожижения. Беранек, Клумпар** (Dynamické vlastnosti fluidní vrstvy. II. Nová teorie fluidace. Beránek Jaroslav, Klumpar Ivan), Chem. listy, 1956, **50**, № 11, 1673—1682 (чеш.)

Новая теория расчета процесса псевдоожижения разработана на основе векторного выражения гидродинамич. сил, действующих на частицы, и теории подобия и подтверждена результатами опытов авторов и других исследователей. Выводы относятся к псевдоожиженному слою, в котором не происходит ввод и вывод частиц. Теория основывается на скорости падения частицы, по которой характеризуют размер и форму частицы. С использованием скорости падения предложены новые ур-ния для вычисления потери давления и для выражения критерия Рейнольдса; эти ур-ния не содержат линейного размера частицы. Приведен общий график зависимости соотношения высот псевдоожиженного и спокойного слоя от отношения скорости потока к скорости падения; из этого графика возможно определить скорости, соответствующие началу псевдоожижения и началу уноса частиц, а также увеличение высоты слоя в зависимости от скорости потока. Результаты экспериментов и опубликованных данных хорошо согласуются с полученными ур-ниями. Часть I см. РЖХим, 1957, 46831 R. Mayer

4854. **Номограмма для определения падения давления при движении турбулентного потока жидкости в трубопроводах.**— (Nomogram no. 10. For determination of pressure drop in liquid lines (turbulent flow).—), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 3, 152 (англ.)

4855. **Эмпирическое уравнение для распределения скоростей в турбулентном потоке жидкости. Рут, Янг** (An empirical correlation for velocity distribution of turbulent fluid flow. Ruth B. F., Yang H. H.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 1, 117—120 (англ.)

Исходя из предположения о том, что распределение касательных напряжений в турбулентном потоке жидкости для гладкой трубы может быть выражено линейным законом $\tau_x = \tau_r x$ (x — расстояние от оси трубы, выраженное в долях радиуса трубы r; τ_x — касательное напряжение на расстоянии x от оси трубы и τ_r — касательное напряжение вблизи стенки трубы) и на основе использования опытных данных Никурадзе выведены новые полуэмперич. ур-ния для распределения скоростей и для определения длины пути перемешивания в турбулентном потоке жидкости в гладкой круглой трубе. Обобщенное ур-ние распределения скоростей: $u/u_* = 2{,}92 + 5{,}7 \lg \{(ru_*\rho/\mu)[e^{1,5(1-x^{3/2})} - 1]\}$, где u — скорость на расстоянии y от стенки трубы; u_* — скорость сдвига, равная $\sqrt{\tau/\rho}$ (τ — полное касательное напряжение; ρ — плотность жидкости); μ — вязкость жидкости; $x = 1 - (y/r)$; $ru_*\rho/\mu$ — модифицированный критерий Re. Обобщенное ур-ние для отношения средней скорости жидкости u_m к максим. $u_{макс}$: $u_m/u_{макс} = 1 - 4{,}07/[6{,}0 + 5{,}7 \lg (ru_*\rho/\mu)]$. Ур-ние для определения длины пути l перемешивания: $l/r = 0{,}18\,[1 - e^{-1,5}(1 - x^{3/2})]$. Выведенные ур-ния справедливы при $Re > 100\,000$. В. Реутский

4856. **Движение сферических частиц и жидкости в цилиндрических трубах. Хаппел, Бреннер** (Motion of spheres and fluid in cylindrical tubes. Happel John, Brenner Howard), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 6, 969 (англ.)

Рассмотрены 3 случая движения сферич. частиц (СЧ): 1) СЧ равномерно распределены по сечению трубы и неподвижны одна относительно другой (осаждение СЧ в вязкой среде); 2) СЧ равномерно распределены по сечению трубы, но имеют возможность относительного перемещения (в пневмотранспортных устройствах или при начальной стадии псевдоожижения, когда скорость жидкости или газа относительно мала); 3) СЧ распределены по сечению неравномерно и имеют возможность относительного перемещения (псевдоожиженный слой). Ю. Петровский

4857. **Дискуссия по статье: Цейтлин А. С. «Уравнение равномерного движения жидкости в трубах и его применение для расчета потерь напора». Альтшуль А. Д., Смыслов В. В.**, Гидротехн. стр-во, 1957, № 5, 47—48

К РЖХим, 1957, 36517

4858. **Фильтрация. Томсон, Пайпер** (Filtration as a unit process. Thomson A. K. G., Piper D. B.), Chem. Ind. and Engng, 1956, 6, № 3, 30—32 (англ.)

Рассмотрены основные характеристики некоторых используемых в пром-сти фильтрующих тканей.

В. Реутский

4859. Автоматизированное устройство для обезвоживания кристаллов (супер-дегидратор Шарплеса). Ямагути (シヤープレス．スーパー．デハイドレーター（完全自動式結晶脱水機）．山口良一)，ケミカル．エンジニヤリング，Кэмикару эндзинияриигу, Chem. Engng, 1956, 1, № 4, 18—21 (японск.)

Описано устройство аппарата и приведены его рабочие характеристики.

Б. Лукьянов

4860. Изучение рассеивания энергии, обусловленного пульсациями скорости, при перемешивании жидкости в сосуде с лопастной мешалкой. Аиба (攪拌に關する一考察．變動流によつて散逸するエネルギー櫂型攪拌羽根)．合葉修一)，化學工學，Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 3, 139—146 (японск.; рез. англ.)

Часть энергии, подводимой к жидкости мешалкой, превращается в тепловую энергию за счет трения, а другая часть идет на создание пульсаций скорости перемешиваемой жидкости. За счет последней части энергии и происходит перемешивание. Для колич. определения энергии перемешивания (ЭП) при различных условиях процесса была проведена эксперим. работа. Опыты проводились в цилиндрич. сосуде, установленном на вращающемся столе. Перемешивание проводилось лопастной мешалкой диам. 12 *см* с шириной лопасти 1,6 *см*. Отношение диаметра мешалки к диаметру сосуда изменялось от 0,429 до 0,84, причем опыты производились при наличии и при отсутствии отражательных перегородок. В качестве перемешиваемых жидкостей использовались вода и р-ры глицерина с вязкостью 10 и 108 *спуаз*. Скорость вращения мешалки изменялась от 70 до 400 об/мин. В результате опытов было установлено, что при турбулентном режиме движения жидкости доля ЭП в общей затрате энергии не зависит от Re, хотя на ее величину оказывают влияние размеры и в особенности диаметр лопасти. Сравнение данных, полученных при наличии и при отсутствии отражательных перегородок, показало, что отражательные перегородки увеличивают ЭП независимо от формы и размеров лопасти мешалки. В переходной области перемешивания отношение ЭП к общим затратам энергии зависит от Re, причем с уменьшением Re уменьшается ЭП. При ламинарном режиме движения жидкости вся подводимая к жидкости энергия затрачивается исключительно на создание градиентов скоростей в жидкости.

В. Реутский

4861. Влияние движения жидкости на межфазовую поверхность дисперсий. Роджер, Трайс, Раштон (Effect of fluid motion on interfacial area of dispersions. Rodger W. A., Trice V. G., Jr, Rushton J. H.), Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 12, 515—520 (англ.)

Экспериментально исследовалась зависимость межфазовой поверхности (МП) дисперсий (Д) типа вода — масло от определяющих ее факторов. Описана методика получения Д в цилиндрич. сосудах диам. 150—450 *мм*, снабженных отражательными перегородками и 6-лопастной турбинной мешалкой. Объемы обеих фаз одинаковы; мешалка расположена по центру сосуда на границе раздела фаз. МП определялась с точностью $\pm 5\%$ путем фотографирования, а также с помощью найденной ранее зависимости между МП и рассеянием света дисперсией (РЖХим, 1957, 11420). Кроме того, в каждом опыте определялось время осаждения дисперсии t. В опытах изменялись отношение кинематич. вязкостей дисперсной и сплошной фаз ν_D/ν_F (0,75—9,5), отношение разности плотностей к плотности сплошной фазы $\Delta\rho/\rho_F$ (0,018—0,22), диаметр мешалки D (50—300 *мм*) и число ее оборотов N (1—20 об/сек). Найденное экспериментально влияние отдельных факторов на МП выражается ур-нием: $a = (K/D)\,[D^3N^2\rho_F/\sigma_i]^{0,36}\,(D/T)^k\,(\nu_D/\nu_F)^{1/8}\,(t/t_0)^{1/4}\cdot\exp(3,6\,\Delta\rho/\rho_F)\cdot\Phi$, где a — МП на единицу объема дисперсии, k — коэф. пропорциональности, σ_i — поверхностное натяжение на границе раздела фаз, t_0 — время осаждения, принятое за единицу сравнения (1 мин.); T — высота столба жидкости и Φ — величина, учитывающая систему размерностей. На величину МП в наибольшей степени влияют величины, входящие в критерий Вебера $We = D^3N^2\rho_F/\sigma_i$. Влияние отношений ν_D/ν_F и t/t_0 мало. Увеличение $\Delta\rho$ вызывает рост МП в экспоненциальной зависимости. Это объясняется возрастающим градиентом скорости и напряжения сдвига на границе раздела фаз. Это согласуется с известной гипотезой о том, что агрегация капель обусловлена влиянием стенок сосуда. Отмечено, что образование дисперсии ускоряется, если мешалку полностью поместить в ту фазу, которая должна быть сплошной.

В. Коган

4862. Насосы для перекачивания хладоагентов, применяемые на молочных заводах. Леопольд (Kältemittelpumpen in Molkerei-Kühlanlagen. Leopold Karl-Friedrich), Molk.- und Käser.-Ztg, 1957, 8, № 29, 955—958 (нем.)

4863. Регенеративный теплообмен при течении двух- и трехмерного потока в пористой среде. Черчилл, Аббрехт, Чжу-Цзяо-минь (Regenerative heat transfer in two- and three-dimensional flow through porous media. Churchill Stuart W., Abbrecht Peter H., Chu Chiao-min), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 6, 1007—1012 (англ.)

Дано теоретич. решение задачи о нестационарном теплообмене при течении двух- и трехмерного потока в пористых средах. Решение основывается на следующих допущениях. 1. Температурные градиенты внутри отдельных частиц, образующих пористую среду, отсутствуют: т-ра в массе и на поверхности частиц одна и та же. Предположение оправдывается в большей мере для небольших частиц, обладающих хорошей теплопроводностью, и при малых скоростях потока. 2. Не принимается во внимание перенос тепла теплопроводностью между частицами или через текущую среду. Полученные ур-ния позволяют рассчитать теплопередачу в нестационарном режиме при любых заданных распределениях т-р и т-ре поступающего потока.

Ю. Петровский

4864. Теплоотдача в критической области. Брингер, Смит (Heat transfer in the critical region. Bringer R. P., Smith J. M.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 1, 49—55 (англ.)

Исследована теплоотдача при турбулентном потоке CO_2 в металлич. трубке внутренним диам. 4,6 *мм* (толщина стенки 0,9 *мм*) и длиной 610 *мм* при параметрах, близких к крит. давл. 84 *ата* (крит. давл. 75 *ата*) и т-рах 21 ÷ 49° (крит: т-ра 31,1°). В подобных условиях изменения свойств среды происходят очень резко даже при весьма незначительных колебаниях т-ры, и применение обычных критериальных ур-ний, полученных для условий, далеких от крит., недопустимо. Трубка включалась в цепь электрич. тока, чем достигалось ее нагревание; металл, из которого изготовлена трубка, обладал низким температурным коэф. сопротивления, что обеспечивало равномерную по длине тепловую нагрузку, составлявшую 27 100—271 000 *ккал/м²час*. Опытами охвачены значения $Re = (3 \div 30) \times 10^4$; значения коэф. теплоотдачи составили 1465 ÷ 12 700 *ккал/м²час град*. Для измерения т-ры стенки к наружной поверхности трубки припаяны 15 термопар медь — кон-

констан; т-ра CO_2 измерялась на входе и выходе. Т-ра стенки в средней части трубки изменялась в пределах 38—65,5°. Установлено, что при отсутствии потока т-ра стенки в средней части трубки на значительном участке (до 400 *мм*) остается постоянной; при пропускании CO_2 т-ра стенки возрастает в направлении течения, однако характерно наличие на графиках, выражающих зависимость т-ры стенки от расстояния вдоль оси, прямолинейных участков значительной протяженности (400—500 *мм*). Предложено эмпирич. ур-ние для вычисления коэф. теплоотдачи: $Nu_x = 0{,}0266\ (Re_x)^{0{,}77}(Pr_0)^{0{,}55}$. При оценке Pr_0 в качестве определяющей принимается т-ра стенки t_0, а при оценке Re_x и Nu_x — т-ра t_x, которая выбирается в зависимости от величины $a = (t_т - t_в)/(t_0 - t_в)$, где $t_в$ — средняя т-ра потока; t_m — т-ра, при которой среда, находящаяся при заданном давлении, обладает наибольшей уд. теплоемкостью. При $a < 0\ldots$ $\ldots t_x = t_в$; при $0 \leqslant a \leqslant 1 \ldots t_x = t_m$; при $a > 1{,}0 \ldots t_x = t_0$. Это ур-ние и правило выбора определяющей т-ры дают хорошее совпадение с опытными данными, полученными Дейсслером и Тейлором (Deissler R. G., Taylor M. F., Natl. Advisory Comm. Aeronaut. Rept. E53B17, 1953), которые работали с водой при приведенном давл. 1,6. Расхождения с данными для CO_2, полученными в настоящей работе, достигают 30%, что объясняется выбранным давлением, мало отличающимся от крит. (приведенное давл. 1,1). Ю. Петровский

4865. Характер движения жидкости и определение коэффициентов теплоотдачи в межтрубном пространстве кожухотрубных теплообменников с поперечными перегородками. Гупта, Кац (Flow patterns for predicting shellside heat transfer coefficients for baffled shell-and-tube exchangers. Gupta Rajeshwark K., Katz Dohald L.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 6, 998—999 (англ.)

В межтрубном пространстве кожухотрубного теплообменника с поперечными перегородками наблюдаются 3 вида движения жидкости: продольное, поперечное и вихревое (в так называемых «мертвых» объемах). Для определения различных зон и коэф. теплоотдачи в них выполнено исследование теплопередачи в стеклянном одноходовом теплообменнике с 6 различными пучками труб наружным диам. 19 *мм* при толщине стенки 0,75 *мм*. Число трубок в каждом из пучков равнялось 26, длина их 3050 *мм*, шаг 24 *мм*; пучки отличались числом перегородок (12, 18 и 26) и величиной выреза в них (10, 25 и 43,3% сечения межтрубного пространства). Внутренний диаметр кожуха 150 *мм*. Перегородки были тщательно уплотнены и не допускали перетекания жидкости вдоль трубок и между перегородками и кожухом. В межтрубном пространстве протекал 60 ÷ 80%-ный водн. р-р пропиленгликоля, причем определялся общий коэф. теплопередачи. Коэф. теплоотдачи внутри трубок, а также при продольном (h_e) и поперечном (h_c) обтекании их вычислялись по следующим уравнениям: $Nu = h_e(D_e)_w/k_f = 0{,}032\ Re^{0{,}8}Pr^{0{,}33}$, где $Re = (D_e)_w G_w/\mu_f$ (Miller P. и др., A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, 223); $Nu\text{-}h_c D_0/k_f = 0{,}33\ Re_c^{0{,}6}Pr^{0{,}33}$, где $Re_c = D_0 G_c/\mu_f$; G_c — весовая скорость, отнесенная к живому сечению пучка (c) в диаметральной плоскости между двумя перегородками. Для коэф. теплоотдачи при вихревом движении жидкости (h) в мертвых объемах получено ур-ние: $Nu = hD_0/k_f = 0{,}00187\ Re_e^{1{,}168}Pr^{0{,}33}$, где $Re_e = D_0 G_{(e+c)}/\mu_f$; $G_{(e+c)}$ — весовая скорость, отнесенная к суммарному сечению $(c+e)$; e — площадь сечения мертвого объема. Приведены графики, позволяющие оценить соотношение $c/(c+e)$ для теплообменников, аналогичных по конструкции с исследованным, в зависимости от расстояния между перегородками и относительной величиной выреза в них. Ю. Петровский

4866. Теплоотдача в винтовых змеевиках. Кирпичников В. А., Тр. Моск. ин-та хим. машиностр., 1957, 12, 43—56

Экспериментально исследовалась теплоотдача и гидравлич. сопротивление при протекании воды по трубчатым медным змеевикам (З), у которых $R/d = 5 \div 9$, $l/D = 115 \div 373$ и $S/d = 2 \div 4$; здесь d, l, R и S — внутренний диаметр трубки, длина, радиус и шаг витков З. Нагревание З осуществлялось извне водяным паром, т-ра стенки и тепловая нагрузка измерялись по отдельным участкам З, каждый длиной 100 *мм*, и подсчитывались значения коэф. теплоотдачи α по каждому участку. Опыты проводились при $Re_f = 10000 \div 45\,000$; найдено, что α в З выше, чем в прямых трубах. Интенсификация теплоотдачи происходит как за счет циркуляционных токов в изогнутой трубе, так и вследствие увеличения α на входном и выходном участках; роль концевых участков уменьшается с уменьшением R/d. Опытные данные по теплоотдаче для исследованных З (без учета концевых участков) описываются ур-нием $Nu_f = 0{,}0394 \cdot Re_f^{0{,}8} \cdot Pr_f^{0{,}4} \cdot (d/R)^{0{,}21}$, причем физ. параметры жидкости берутся при средней арифметич. ее т-ре t_f. По длине З величина α сначала падает, затем растет и, наконец, принимает постоянное значение. Для наступления тепловой стабилизации в З требуется значительно большая длина, чем в прямой трубе; с увеличением R/d тепловая стабилизация наступает позднее. Как при изотермич., так и при неизотермич. течении гидравлич. сопротивление в З выше, чем в прямых трубах. При неизотермич. потоке в области $Re_{кр} = 17\,000 \div 24\,000$ происходит изменение закона сопротивления, причем с увеличением R/d от 5 до 9 $Re_{кр}$ уменьшается от верхнего предела к нижнему. Найдены выражения для коэф. гидравлич. сопротивления ξ в змеевиках: изотермич. поток $\xi = 0{,}521\ (d/R)^{0{,}5}/Re_f^{0{,}16}$; неизотермич. поток при $Re_f = 10\,000 \div 21\,000$ $\xi = 0{,}521\ (d/R)^{0{,}625}/Re_f^{0{,}30}$ и при $Re_f = 21\,000 \div 45\,000$ $\xi = 0{,}22\ (d/R)^{0{,}475}/Re_f^{0{,}1}$. Применимость этих ур-ний ограничена исследованной областью переменных, указанной выше. А. Ровинский

4867. Коэффициенты теплоотдачи к суспензиям кизельгура. Хирап (珪藻土泥漿の熱傳達係數について 平井英二), 化學工化, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 1, 26—31 (японск.; рез. англ.)

Исследована теплоотдача к суспензиям кизельгура в воде, протекавшим внутри медной, нагреваемой или охлаждаемой снаружи горизонтальной трубки. Эксперим. данные для ламинарного режима описываются ур-нием $\alpha_m \cdot D/\lambda = 2{,}36\{[W \cdot C_p/(\lambda \cdot l)][(1-a)/(4a \cdot \alpha)]\}^{1/3} \cdot (\eta_{pl}/\eta_{pl.w})^{0{,}15}$, которое применимо при $Re_{pl} < 1200$ и $(W \cdot C_p/\lambda \cdot l) > 117$. Для турбулентного режима при $Re_{pl} > 7000$ рекомендуется ур-ние $\alpha_m \cdot D/\lambda = 0{,}029\ (Re_{pl}\Phi)^{0{,}8} \times [Pr_{pl}/(4a\alpha)^2]^{1/3} \cdot (\eta_{pl}/\eta_{pl,w})^{0{,}15}$. Значения $\alpha_m \cdot D/\lambda$ в переходной области при $1200 < Re_{pl} < 7000$ могут быть найдены по приведенному в работе графику. Критерии для пластич. жидкости: $Re_{pl} = D \cdot \bar{u} \cdot \rho/\eta_{pl}$ и $Pr_{pl} = C_p \cdot \eta_{pl}/\lambda$; C_p, ρ и λ — теплоемкость, плотность и теплопроводность суспензии, η_{pl} и $\eta_{pl,w}$ — кажущаяся вязкость суспензии при т-ре жидкости и средней т-ре стенки трубы, W и $\bar{u}$ — весовая и средняя линейная скорость потока, D и l — диаметр и длина охлаждаемой или нагреваемой части

трубы, a — относительный радиус потока, $\alpha = (a - 4a + 3)/(12\,a)$, $\Phi = (1 - a)\cdot 4a\alpha$ и α_m — среднее по длине трубы значение коэф. теплоотдачи. А. Ровинский

4868. Пленочная конденсация пара в горизонтальной трубе. Чаддок (Film condensation of vapor in a horizontal tube. Chaddock Jack B.), Refrig. Engng, 1957, 65, № 4, 36—41, 90, 92—95 (англ.)

На внутренней поверхности горизонтальной трубы охлаждаемой извне, образуется пленка конденсата, текущего вниз и создающего слой жидкости в нижней части трубки; положение уровня конденсата определяется половиной центрального угла ψ, образованного радиусами, проведенными к концам хорды, совпадающей с уровнем конденсата (при совпадении уровня с диаметром $\psi = 90°$). При ламинарном течении слоя конденсата в нижней части трубы теплопередачей через омываемую им часть периметра можно пренебречь, и среднее значение коэф. теплоотдачи h_m, отнесенного ко всей внутренней поверхности трубки, можно определить на основании теории Нуссельта: $h_m = (\psi_m/\pi)\times[\beta\Omega/(D\cdot\Delta t)]^{0,25}$, где β — коэф., значение которого приводится в зависимости от ψ_m; Ω-параметр, учитывающий физ. свойства пара и конденсата и зависящий от т-ры (значения его приведены для водяного пара, аммиака, хлористого метила, фреонов 11, 12 и 22 в области т-р 20—50°); D — диаметр трубки; Δt-разность т-р между паром и стенкой. Из сопоставления с условиями конденсации в вертикальной трубке следует, что при $\psi \geqslant 90°$ предпочтительнее использовать горизонтальные трубки. Для расчетного определения h_m предварительно вычисляют среднее значение ψ_m по ур-нию: $\psi_m = \pi - [0{,}47\,JL \times (\Delta t)^{0,75} D^{-2,75}]$, где J — параметр, учитывающий физ. свойства пара и конденсата и зависящий от т-ры (значения его приводятся); L — длина трубки.

Ю. Петровский

4869. Теплоотдача при конденсации паров ртути и натрия при давлениях, не превышающих атмосферного. Мисра, Бонилла (Heat transfer in the condensation of metal vapors: mercury and sodium up to atmospheric pressure. Misra Balabhadra, Bonilla Charles F.), Chem. Engng Progr. Sympos Series, 1956, 52, № 18, 7—21 (англ.)

Опыты с Hg проводились на трех конденсаторах с воздушным и водяным охлаждением; конденсация осуществлялась на различных металлич. поверхностях: стальной, омедненной стальной, никелевой, нержавеющей стали, никелированной нержавеющей стали. Поверхности выполнялись из трубок наружным диам. 12,7 *мм* и длиной 12,7 ÷ 75 *мм*, которые располагались вертикально или горизонтально. Установлено, что на омедненной и никелевой поверхностях происходит пленочная конденсация Hg, на поверхности из нержавеющей стали — капельная, а на стальной вертикальной поверхности — капельная в верхней части и пленочная в нижней части. В опытах с Hg уд. тепловая нагрузка изменялась от $q = 68\,000$ *ккал/м²час* при давлении $p = 0{,}035$ *ата* и воздушном охлаждении до $q = 2 \times 10^6$ *ккал/м²час* при $p = 1{,}05$ *ата* и водяном охлаждении. Коэф. теплоотдачи при пленочной конденсации $\alpha = 14\,000 \div 48\,800$ *ккал/м² час град*, а при капельной $\alpha = 19\,600 \div 245\,000$ *ккал/м² час град*. Конденсация паров Na производилась на никелированной трубке из нержавеющей стали, расположенной под углом 45° к горизонту; величина $q = 163\,000$ *ккал/м²час* при т-ре $t = 650°$ и изменялась до $q = 271\,000$ *ккал/м²час* при $t = 870°$; значения $\alpha = 54\,000 \div 63\,500$ *ккал/м² час град* (конденсация пленочная). Опытные значения α для Hg и Na составляют 5 ÷ 15% соответствующих расчетных значений, установленных на основании известных ур-ний Нуссельта. Теоретически такие резкие расхождения не могут быть объяснены. Снижение α возможно вследствие возникновения воздушных пузырей в слое конденсата, образования газовых карманов в конденсаторе, большой толщины пленки конденсата. Опытные значения α, однако, столь велики, что практически расхождение с расчетными данными несущественно. Ю. Петровский

4870. Исследование процесса испарения за счет солнечной радиации в концентраторе с вертикальным потоком жидкости. Часть I. Икэда, Куроки (液體濃縮裝置の蒸發機構について. 第1報. 池田美登, 黒木隆夫), 日本鹽學會誌, Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1956, 10, № 5, 225—234 (японск.; рез. англ.)

На основании теории граничного слоя и аналогии между тепло- и массообменом выведены два ур-ния, определяющие скорость испарения жидкости с цилиндрич. поверхности применительно к условиям работы концентратора, использующего солнечную энергию. Установлено, что в области Re ⩽ 50 ур-ние, полученное на основании аналогии, дает лучшее совпадение с эксперим. данными. Ю. Петровский

4871. Теплопередача через двойную плоскую стеклянную стенку с воздушной прослойкой. Линке (Die Wärmeübertragung durch Thermopane-Fenster. Linke W.), Kältetechnik, 1956, 8, № 12, 378—384 (нем.)

На основе измеренных значений теплового потока и т-р по известным ур-ниям были найдены коэф. излучения стекла в исследованном диапазоне т-р и значения кажущейся теплопроводности. На основе полученных эксперим. данных были подсчитаны коэф. теплопередачи через слой воздуха и результаты представлены графически. В. Реутский

4872. Тепловая изоляция, поры которой заполнены разряженным воздухом или газом с низкой теплопроводностью. Вильсон (Evacuated and gas-filled insulation systems. Wilson Foster C.), Refrig. Engng, 1957, 65, № 4, 57—60, 102 (англ.)

При наличии высококачественных волокнистых материалов дальнейшее понижение эффективной теплопроводности теплоизоляции $\lambda_{эф}$ холодильных камер может быть достигнуто откачкой воздуха из слоя изоляции или заменой его газом с низкой теплопроводностью. Определено уменьшение $\lambda_{эф}$ двух сортов стеклянного волокна с диаметром нитей 0,0007 *мм* и 0,015 *мм* и плотностью 174 *кг/м³* и 156 *кг/м³*, у которых при 24° и атмосферном давлении $\lambda_{эф} = 0{,}028$ и 0,033 *ккал/м час град*; при откачке воздуха до остаточного давл. 0,01 *мм* рт. ст. $\lambda_{эф}$ стала 0,0012 и 0,005 *ккал/м час град* соответственно. Измерена $\lambda_{эф}$ волокна в атмосфере 16 газов различной плотности с мол. весом от 2 (водород) до 200 (фреон С-318 или C_4F_8), лучшие результаты были получены с фреоном-12; при этом $\lambda_{эф}$ для волокна с плотностью 174 *кг/м³* была снижена до 0,0125 *ккал/м час град*, т. е. более чем двое. Применение других газов-наполнителей вместо воздуха требует совершенной конструкции изоляционного кожуха. Исследовалось также влияние характера укладки стеклянного волокна и обнаружено, что $\lambda_{эф}$ изоляции, в которой нити ориентированы в одном направлении, несколько выше, чем при беспорядочной укладке волокна. А. Ровинский

4873. Анализ работы рекуперативных теплообменников. Сугавара, Сато (A consideration on recuperative heat exchangers. Sugawara Sugao, Sato Takashi), Proc. 4th Japan Nat. Congr. Appl. Mech. 1954. Tokio, 1955, 337—340 (англ.)

Рассмотрена методика расчета различных рекуперативных теплообменников (прямоточных, противоточных, перекрестноточных) при меняющемся по длине коэф. теплопередачи. Произведено сопоставление с ре-

[рез]ультатами, получаемыми в предположении постоянства значения коэф. теплопередачи. Ю. Петровский

4874. Графический метод определения температуры влажной теплообменной поверхности змеевиковых холодильников для воздуха. Кусуда (Graphical method simplifies determination of air coil wet heat transfer surface temperature. Kusuda Tamami), Refrig. Engng, 1957, 65, № 5, 41—45, 74, 76, 78, 80 (англ.)

Предложен графич. метод расчета поверхности охлаждения холодильников для воздуха и оросительных конденсаторов с принудительной циркуляцией воздуха. В этих аппаратах теплообменная поверхность покрыта влагой, которая образуется на холодной поверхности при конденсации водяных паров из воздуха (в холодильниках), или испаряется (в конденсаторах). Расчет выполняется с использованием психрометрич. диаграммы влажного воздуха. Ю. Петровский

4875. К определению расходов тепла абсорбционно-холодильными установками. Степанов Б. В., Научн. тр. Ленингр. инж.-строит. ин-та, 1957, № 25, 114—119

Составлены графики для определения теплового коэф. идеальной абсорбционной холодильной установки в зависимости от т-р греющего пара, охлаждающей воды и испаряющегося хладоагента. З. Хаимский

4876. Применение «молекулярных сит» для сушки хладоагентов. Лаутенсак, О'Коннор, Сувал (Molecular sieve a refrigerant desiccant. Lautensack H., O'Connor F. M., Suval M. L.), Refrig. Engng, 1957, 65, № 5, 33—36 (англ.)

Экспериментальное исследование применимости новых адсорбентов (А) — кристаллич. алюмо-силикатов (относящихся к группе так называемых «мол. сит») для сушки хладоагентов (Х) в компрессионных холодильных машинах показало возможность уменьшить конц-ию влаги в фреонах 12 и 22 до 0,001% при 60°. Вследствие высокой селективности по отношению к влаге Х и содержащееся в нем масло практически не влияют на влагоемкость А, которая в 5—10 раз выше, чем у других осушителей и достигает 12% по весу при 60°. Такие А понижают также конц-ию HCl, накапливающегося в Х в процессе его работы: при исследовании холодильной машины с фреоном-11 конц-ия HCl при применении этих А была уменьшена от 0,114% до нуля; емкость А по к-те составляет 2,5% по весу.

А. Ровинский

4877. Методы получения температур ниже —100°. Нессельман (Verfahren zur Kälteerzeugung unter —100° C. Nesselmann K.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 3, 198—200 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрены и сопоставлены различные термодинамич. циклы, позволяющие получать т-ры, лежащие в области (—100°) ÷ (—194°); 1) паровой компрессионный цикл с использованием в качестве рабочего в-ва некоторых фреонов; 2) цикл газовой холодильной машины (РЖХим, 1956, 42040; 11799); 3) регенеративный цикл с детандером; 4) простой регенеративный цикл, основанный на использовании эффекта Джоуля — Томсона. Ю. Петровский

4878. Способ регулирования тепловой нагрузки выпарных и теплообменных аппаратов. Нуждов Ф. И., Тр. Моск. ин-та хим. машиностр., 1957, 12, 57—62

Для увеличения продолжительности работы выпарных аппаратов между двумя последовательными операциями очистки их конструируют с некоторым избытком поверхности теплообмена для того, чтобы компенсировать ухудшение коэф. теплопередачи при постепенном образовании накипи. Предлагается запас поверхности нагревания после очередной очистки ее от накипи в вертикальных кожухотрубных аппаратах исключать из работы путем затопления части парового пространства конденсатом. Для этого в нижней части теплообменника по высоте кожуха, образующего паровую рубашку, приваривается ряд штуцеров с кранами; по мере образования накипи и уменьшения коэф. теплопередачи регулирование тепловой нагрузки осуществляется понижением уровня конденсата путем последовательного открытия нижележащих штуцеров.

А. Ровинский

4879. Сжигание под слоем жидкости. Сундарам, Венкатесварлу (Submerged combustion. Sundaram P. S., Venkateswarlu D.), Indian and East. Engr, 1957, 120, № 5, 305—310 (англ.)

Сжигание топливного газа под слоем жидкости имеет ряд преимуществ. 1. Тепло от продуктов сгорания непосредственно передается жидкости, которая пронизывается огромным кол-вом мельчайших пузырьков, обладающих очень большой поверхностью. Достигается исключительно интенсивная теплоотдача; т-ра уходящего газа всего на 2,5—5° выше т-ры жидкости. 2. Вследствие насыщения газообразных продуктов сгорания парами нагреваемой жидкости т-ра кипения ее понижается; в одном из опытов т-ра кипения воды при атмосферном давлении составила 88°. Это позволяет применять рассматриваемый способ обогрева для упаривания термолабильных жидкостей. 3. Легко осуществимо упаривание кристаллизующихся и химически активных жидкостей. В промышленных установках применяются спец. горелки, позволяющие получить тепла от 125×10^3 до $7{,}5 \times 10^6$ *ккал/час*; автоматич. регулирующая аппаратура обеспечивает надежную и бесперебойную их работу. Горелки могут устанавливаться в резервуары любой конфигурации; глубина погружения зависит от размера горелки: при диам. 50 *мм* она составляет 250 *мм*, а при диам. 175 *мм* — 450 *мм*. Рассмотрен ряд случаев промышленного использования сжигания под слоем жидкости и дана экономич. оценка метода. Ю. Петровский

4880. Последние достижения в химической очистке выпарных аппаратов. Беннетт, Шмидт, Уиггинс, Уайз (Recent developments in the chemical cleaning of evaporators. Bennett M. C., Schmidt N. O., Wiggins L. F., Wise W. S.), Internat. Sugar J., 1956, 58, № 693, 249—252 (англ.)

4881. Одновременная тепло- и массоотдача при свободной конвекции. Матерс, Мадден, Пайрет (Simultaneous heat and mass transfe: in free convection. Mathers W. G., Madden A. J. Jr, Piret Edgar L.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 6, 961—968 (англ.)

При совместном протекании тепло- и массоотдачи в условиях свободной конвекции установлено сильное взаимное влияние этих процессов: при наличии градиента т-р значение коэф. массоотдачи (k_C) может вдвое превышать его значение при отсутствии теплоотдачи. Составлена система дифференциальных ур-ний для случая совместной тепло- и массоотдачи от вертикальной пластины, выполненной из летучего или растворимого в-ва, в условиях свободной конвекции. С помощью спец. счетной машины дано численное решение системы ур-ний, в которых не учитывались инерционные силы. Решение имеет вид: $\mathrm{Nu} = 0{,}67\,\{[\mathrm{Gr} + (\mathrm{Pr}/\mathrm{Sc})^{0{,}5}\mathrm{Gr}']\,\mathrm{Pr}\}^{0{,}25}$; $\mathrm{Nu}' = 0{,}67\,\{[\mathrm{Gr}' + (\mathrm{Sc}/\mathrm{Pr})^{0{,}5}\mathrm{Gr}]\,\mathrm{Sc}\}^{0{,}25}$, где $\mathrm{Nu} = hD/k$; $\mathrm{Nu}' = (k_G D/D_v)(p_{Bs}/P)$; $\mathrm{Gr} = (D^3\rho^2 g/\mu^2)[(T_s - T_0)/T_0]$; $\mathrm{Gr}' = (D^3\rho^2 g/\mu^2)(C_{A,s} - C_{A,O})[(M_B - M_A)/M_A]$; h — коэф. теплоотдачи; D — определяющий линейный размер (высота пластины); k — коэфф. теплопроводности; D_v — коэф. молекулярной диффузии; P — общее давление; p_{Bs} — парц. давление инертной среды у стенки; ρ — уд. вес; g — ускорение силы тяжести; μ — вязкость;

T_s — абс. т-ра стенки; T_0 — абс. т-ра среды на бесконечном удалении от стенки: $C_{A,s}$ — конц-ия летучего или растворимого в-ва у стенки; $C_{A,0}$ — то же, на бесконечном удалении от стенки; M_A, M_B — мол. веса летучего или растворимого в-ва и инертной среды. Полученные ур-ния хорошо согласуются с опытными данными Уилки и др. (Wilke C. R. и др., Chem. Engng Progr., 1953, 49, 663—674) и полученным ими эмпирич. ур-нием. Выполнено эксперим. исследование совместных тепло- и массоотдачи от сферич. тел к газу в условиях свободной конвекции. Опыты проводились с латунными шариками диам. 24,4 и 12,7 *мм*, на поверхность которых наносился слой нафталина; внутри шариков помещался электрич. нагреватель, питаемый постоянным током, который позволял изменить т-ру поверхности. Шарик подвешивался к коромыслу аналитич. весов и вместе с ними помещался в герметизированную камеру, заполненную воздухом, давление которого изменялось от 2 *мм* рт. ст. до атмосферного; разность т-р поверхности шарика, покрытого нафталином, и воздуха составляла 0—23° (т-ра поверхности измерялась платина — платино-родиевой термопарой диам. 0,075 *мм*). Интенсивность массоотдачи определялась по убыли в весе, а теплоотдача — по мощности нагревателя. Ограниченное число опытов было осуществлено при низких т-рах (—40°) ÷ (—10) с использованием бензола. Стенки и дно камеры покрывались активизированным углем, который адсорбировал пары летучего в-ва (нафталина или бензола). Максим. изменение диаметра шарика, обусловленное сублимацией летучего в-ва, не превышало 2,5%. Опытные данные нанесены на совмещенный график $Nu = f\,[Gr + (Pr/Sc)^{0,5}\,Gr']\,Pr$ и $Nu' = \varphi\,[Gr' + (Sc/Pr)^{0,5}\,Gr]\,Sc$, причем все точки группируются около одной общей кривой. Опытные данные других исследователей также хорошо совпадают с установленной зависимостью. Ю. Петровский

4882. Основные процессы массопередачи. Отеро-де-ля-Гандара (Operaciones básicas con transmissión de materia. Otero de la Cándara J. L.), Rev. cienc apl., 1956, **10**, № 5, 389—402 (исп.)

Изложены основы массопередачи между фазами (диаграммы равновесия, определение движущей силы, числа единиц переноса, коэф. массопередачи, граничные условия). Рассмотрены процессы массообмена в бинарных и трехкомпонентных двухфазных системах В. Мухин

4883. Влияние концентрационного уровня на скорость массопередачи. Весткампер, Уайт (Effect of concentration level on mass transfer rates. Westkaemper L. E., White Robert R.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, **3**, № 1, 69—74 (англ.)

Исследован процесс испарения CCl_4 с горизонтальной плоской поверхности в турбулентный поток воздуха, содержащий до 0,7 мол. доли CCl_4. Все опыты проводились при атмосферном давлении; т-ра газа составляла 68—91°; $Re = 600 \div 14\,700$; $Sc = 0,23 \div 1,17$; $p_{Bm}/P = 0,29 \div 0,81$ (p_{Bm} —логарифмич. среднее парц. давление CCl_4; P — общее давление). CCl_4 поступал снизу через отверстия диам. 1,6 *мм*, выполненные в горизонтальной металлич. пластине на расстоянии 12,7 *мм* одно от другого; смоченная поверхность пластины составляла 1250 *см*². Входной участок выполнен в виде прямоугольного канала сечением 104 × 16 *мм* и длиной 915 *мм*; сечение входного канала такое же, как сечение испарительной секции. Для насыщения воздушного потока CCl_4 служит сатуратор с нагревателями мощностью 3 *квт* и терморегулятором. Отмечено образование волн на поверхности испарения при скоскорости потока 3—3,6 *м/сек*; дальнейшее увеличение скорости связано с увеличением волнообразования, уносом жидкости и резким возрастанием потери напора. Опытные данные с отклонениями ±16% выражаются эмпирич. критериальным ур-нием: $(k_g \cdot R \cdot T \cdot d/D_v) \cdot (p_{Bm}/P) \cdot Sc^{-0,44} = 0,0014\,Re^{1,08}$, где k_g — коэф. массоотдачи, *моль/час · м² атм*; R — газовая постоянная, *м³ · атм/град моль*; T — абс. т-ра, °К; d — характерный линейный размер, *м*; D_v —коэф. мол. диффузии, *м²/час*. С помощью электронной счетной машины выполнено также решение системы основных дифференциальных ур-ний, описывающих процесс испарения жидкости, причем получено удовлетворительное совпадение расчетных и опытных данных даже в области $Re < 7000$, где уже нельзя пренебрегать перемещением потока в направлении, перпендикулярном оси. Ю. Петровский

4884. Турбулентные пульсации концентрации в слоях насадки. Праусниц, Уилхелм (Turbulent concentration fluctuations in a packed bed. Prausnitz J. M., Wilhelm R. H.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 6, 978—984 (англ.)

При наличии среднего во времени концентрационного градиента в турбулентном потоке среды через слой насадки в любой точке слоя наблюдаются пульсации конц-ии (ПК), характер которых определяется степенью турбулентности. Рассмотрен механизм ПК, в основу которого положены пульсации скорости относительно низкой частоты, свойственные потоку через слой насадки, и выведены ур-ния, определяющие ПК для двухмерного и трехмерного потоков. Для проверки справедливости ур-ний выполнено эксперим. исследование ПК в стеклянной колонне диам. 50 *мм* со слоем свинцовой дроби. Применялись дробинки диам. 3,7 и 6,4 *мм*; высота слоя составляла 6,6; 13,0; 16,5 и 18,3 *см*. Через слой насадки пропускался поток воды, в который вводился индикатор — смесь соляной к-ты и метанола, одинаковой плотности с водой. Опыты охватывают значения $Re = 216 \div 566$ (в Re входят диаметр дробинок и скорость жидкости, отнесенная к полному сечению колонны). Непосредственно над слоем насадки, с помощью небольшой передвижной ячейки для измерения электропроводности производилось определение средней во времени конц-ии и ПК, причем последние фиксировались электронным прибором, способным регистрировать до 2000 пульсаций в 1 сек. Предварительно было выявлено, что ПК, измеренные над насадкой, соответствуют ПК в слое насадки. В процессе экспериментирования было установлено: 1) скорость потока должна быть максимальной и обеспечивать $Re > 200$, так как при этом условии существует развитая турбулентность; в то же время не должно происходить псевдоожижения слоя; 2) следует выдерживать определенное соотношение между диаметрами колонны и частицами насадки, так как при больших значениях этого отношения легко наступает псевдоожижение, а при малых слой насадки неравномерен; в опытах это соотношение равнялось 13,6 и 8; 3) при коротком слое насадки распределение средней во времени конц-ии относительно оси колонны становится асимметричным; при слишком высоком слое ПК становятся слабо выраженными. Анализ данных показывает, что полученные теоретич. соотношения применимы для оценки ПК, за исключением ПК в точках, прилегающих к стенкам колонны и расположенных на ее оси. Ю. Петровский

4885. Изучение свободного стекания жидкости по насадке цилиндрической колонны. I. Цигла, Шмидт (Studie o chování kapalinvy při volném stékání výplně válcové věže. I. Cihla Zdeněk, Schmidt Oskar), Chem. listy, 1957, **51**, № 1, 1—12 (чешск.)

Выведено дифференциальное ур-ние, описывающее стекание жидкости по насадке, применяемой в насадочных колоннах при дистилляции и абсорбции. Да

решение этого ур-ния для некоторых начальных и граничных условий (в зависимости от конструкции оросителя). М. Рыба

4886. **Исследование условий образования пузырьков применительно к дистилляции и абсорбции.** **Чжу Жу-цзинь, Форгрив, Гроссо, Шах, Отмер** (Study of bubbling performance in relation to distillation and absorption. Chu Ju Chin, Forgrieve John, Grosso Robert, Shah S. M., Othmer Donald F.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, **3**, № 1, 16—28 (англ.)

Изучены условия образования пузырьков воздуха в единичной прорези колпачка (К), погруженного в воду или водн. р-р изоамилового спирта. Опытный аппарат выполнен в виде квадратной алюминиевой плиты с помещенным в центре К, которая образовывала дно ящика с прозрачными стенками из органич. стекла. Воздух вводился снизу через патрубок К с помощью вентилятора, а жидкость подавалась насосом. Уровень жидкости на тарелке менялся установкой сливных перегородок различной высоты. Использовались К двух типов: алюминиевые диам. 38 *мм* и высотой 38 *мм* с прорезями различной формы и промышленный чугунный К диам. 76 *мм* и высотой 50 *мм* с одной треугольной прорезью шириной 16 *мм* в основании и высотой 32 *мм*. Для выявления влияния вязкости изменялась т-ра воды, а для изменения поверхностного натяжения к воде добавляли до 2,5% изоамилового спирта. Процесс образования и подъема пузырьков фиксировался на кинопленке со скоростью до 2500 кадров в 1 сек. Опытами охвачены следующие значения переменных: скорость воздуха в прорези 4,5—15 *м/сек*; плотность орошения 1,5 *л/мин · см*; высота сливной перегородки 25—75 *мм*; глубина погружения прорези 12,5—100 *мм*; поверхностное натяжение жидкости 30—72 *дн/см*; вязкость 0,4—1,0 *спуаз*. Обработкой опытных данных и визуальными наблюдениями установлено: 1. Глубина погружения прорези s в неподвижную жидкость на тарелке сильно влияет на величину контактной поверхности a и время контакта t. При $s < 63$ *мм* величина a уменьшается с ростом s; при $s > 63$ *мм* величина a не зависит от s. Значение t возрастает с увеличением s. 2. Размеры прорези являются второй переменной, влияющей на a в условиях, когда $s < 63$ *мм*, что выражается эмпирич. ур-нием. 3. При $s > 63$ *мм* величина a уменьшается с уменьшением вязкости и поверхностного натяжения; максим. значение a достигается при расстоянии от края колпачка до плоскости тарелки, равном $h \approx 6$ *мм*. 4. Увеличение h и скорости газа в прорези вызывает уменьшение t. Приводятся эмпирич. ур-ния, выражающие зависимость a от перечисленных факторов, а также ур-ние для вычисления локального значения к.п.д. Мерфи. Ю. Петровский

4887. **Ректификация смеси этанол — метанол — вода в колонне непрерывного действия.** **Аэров М. Э., Мотина Г. Л., Голованова Л. П.**, Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 4, 567—575

Экспериментально исследована при атмосферном давлении ректификация трехкомпонентной системы этанол — метанол — вода в колонне непрерывного действия диам. 38 *мм* с 20 решетчатыми тарелками, расстояние между которыми составляло 80 *мм*. Колонна (высота ~ 2 *м*) и конденсатор выполнены из стекла, куб — из нержавеющей стали. Исходная смесь подавалась в среднюю часть колонны при комнатной т-ре. Анализ проб, отбираемых с 10 тарелок, производился следующим методом: сумма спиртов определялась по уд. весу смеси; конц-ия метанола определялась переводом его в метилформиат и отгонкой при постоянной т-ре; ошибка анализа ±1,5%. Установлено, что составы жидкости на тарелках, определенные экспериментально, удовлетворительно согласуются с расчетными значениями, полученными ступенчатым методом с использованием данных о фазовом равновесии системы (Андреев К. П., Воробьев С. Н., Гидролизная пром-сть СССР, 1949, № 2, 6). Выявлено накопление компонента, обладающего промежуточной летучестью, на участке колонны, примыкающем к тарелке, на которую подается исходная смесь; состав жидкости на этой тарелке может сильно отличаться от состава исходной смеси. Ю. Петровский

4888. **Ректификация бинарных смесей, состоящих из компонентов со взаимной частичной растворимостью.** **Гельперин Н. И., Гельперин Э. Н.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 4, 3—6

Отмечены принципиальные ошибки, допущенные в ряде работ, посвященных теории ректификации бинарных смесей частично растворимых компонентов. На примере смеси воды и фурфурола рассмотрены возможные схемы ректификации подобных смесей и методы их расчета (материальный баланс, определение числа теоретич. тарелок). Ю. Петровский

4889. **Контактные устройства ректификационных колонн.** **Цыганков П. С.**, Спирт. пром-сть, 1957, № 4, 16—22

Дана сравнительная характеристика ряда конструкций ректификационных тарелок (колпачковых, ситчатых, туннельных, решетчатых, с клапанами), а также некоторых типов насадки. Библ. 24 назв. Ю. Петровский

4890. **Противоточное выделение CO_2 из содовых щелоков с помощью пара.** **Янг, Дейвид** (Countercurrent steam stripping of CO_2 from soda-lye solutions. Young Frank J., David M. M.), Trend Engng Univ. Wash., 1957, 9, № 1, 13—18 (англ.)

Исследовался процесс десорбции CO_2 из содовых щелоков, содержащих карбонат и бикарбонат натрия, в стеклянной колонне (К) внутренним диам. 44 *мм* с эффективной высотой 1080 *мм*. Щелок распределялся в виде пленки по внутренней поверхности трубы с помощью распределителя, зазор между которым и стенками К составлял 0,8 *мм*. Пар подавался вниз К через устройство, обеспечивающее выравнивание скорости по сечению. Опыты проводились при атмосферном давлении. Т-ра пара была равна 100°, а щелока — 97°. Расход пара изменялся от 2080 до 5000 *кг/м*² сечения К, а расход жидкости от 105 до 230 *кг/м* смоченного периметра. Нормальность р-ра составляла от 0,5 до 2 н. Относительное содержание бикарбоната натрия в начальном р-ре было равно 60%. По полученным данным рассчитывались общие коэф. массопередачи K_g и K_x, отнесенные соответственно к газовой и жидкой фазам. Опытные данные показывают, что с увеличением скорости пара намечается тенденция к росту K_g, который в указанных пределах изменения расхода пара изменяется от 0,0417 до 0,0475 *кгмоль/м² атм час*. Однако изменение K_g мало по сравнению с его абс. величиной. Изменение расхода жидкости не оказывает влияния на K_g. Коэф. массопередачи возрастают с уменьшением нормальности р-ра. Основное сопротивление массопередаче создается в жидкой фазе и, по-видимому, определяется скоростью разложения бикарбоната натрия. В. Коган

4891. **Выделение газа из жидкостей, движущихся через пористые среды.** **Хант, Берри** (Evolution of gas from liquids flowing through porous media. Hunt E. B., Jr, Berry V. J., Jr), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 4, 560—567 (англ.)

Изучался процесс образования газовых пузырьков при их выделении из пересыщенного р-ра. Для процесса диффузии растворенного газа из жидкости в равномерно распределенные в ней газовые пузырьки на

основе закона Фика были выведены ур-ния, позволяющие определить градиенты конц-ий в жидкой оболочке, окружающей каждый газовый пузырек, и кол-во диффундирующего в каждый пузырек газа в функции от времени. Было также установлено, что при снижении давления в жидкости средняя скорость образования пузырьков быстро увеличивается с возрастанием относительного пересыщения жидкости растворенным в ней газом и может быть найдена из ур-ния: $I \propto (p - p_h)^{-2}$, где I — скорость образования пузырьков; p — давление, соответствующее началу пересыщения жидкости; p_h — гидростатич. давление. Для расчета числа пузырьков газа, образующихся в единице объема жидкости при равномерном снижении давления, и для определения максимально достижимого пересыщения р-ра газа в жидкости предложены графики. Для случая, когда снижение давления происходит неравномерно, разработан аналитич. метод расчета, позволяющий путем ряда последовательных вычислений установить число пузырьков газа в единице объема и пересыщения р-ра в любой момент времени. В. Реутский

4892. **Поверхностное натяжение на границе раздела в двухфазных трехкомпонентных системах. Мерфи, Ластовица, Фаллис** (Correlation of interfacial tension of two-phase three-component systems. Murphy Nelson F., Lastovica John E., Fallis James G.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 6, 1035—1042 (англ.)

Исследовано поверхностное натяжение 5 бинарных систем, содержащих воду в качестве одного из компонентов, а также 7 двухфазный тройных систем, содержащих уксусную к-ту, и 6 двухфазных тройных систем с ацетоном. На основании полученных данных предложены эмпирич. ур-ния, позволяющие вычислять поверхностное натяжение для указанных систем. Ю. П.

4893. **Массопередача при экстракции в системе жидкость — жидкость в горизонтальной трубке. Мерфи, Ластовица, Скшец** (Mass transfer in a horizontal liquid — liquid extraction tube. Murphy Nelson F., Lastovica John E., Skrzec Adam E.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 4, 451—455 (англ.)

Исследована массопередача при противоточном движении в горизонтальной стеклянной трубке для пяти двухкомпонентных систем; одним компонентом во всех случаях являлась вода, другим — циклогексанол, метилэтилкетон, бутанол, фурфурол и нитрометан. Горизонтальная поверхность раздела фаз совпадала с осью трубы. Изучен процесс взаимного перехода органич. р-рителя (ОР) в воду и воды в ОР при 27—29°. Опытным данным соответствуют ур-ния: $k_s d/D_w = 2{,}66 \cdot 10^{17} [d\sigma(\mu_s D_w)]^{-1{,}012} (\mu_s/\mu_w)^{-10} [\mu_s/(p_s D_w)]^{-4{,}17} \times (dG_s/\mu_s)^{0{,}927}$; $k_w d/D_s = 0{,}552 [d\sigma/(\mu_w D_s)]^{0{,}67} \cdot (\mu_w/\mu_s)^{0{,}254} \cdot [\mu_w/(\rho_w D_s)]^{-1{,}46} \cdot (dG_w/\mu_w)^{0{,}397}$, где k — коэф. массоотдачи, *кг-моль/час м²* (*единица разности конц-ий*); d — диаметр трубки, *м*; D — коэф. диффузии, *м²/час*; σ — поверхностное натяжение, *кг/час²*; μ — вязкость, *кг/м. час*; ρ — плотность, *кг/м³*; G — весовая скорость потока, *кг/час. м²* (индекс S относится к ОР, W — к воде). При G_s и $G_w = (10 \div 50) \times 10^3$ *кг/час. м²* k_s при переходе воды в ОР не зависит от G_w, а при переходе ОР в воду не зависит от G_s. При G_w и $G_s > 50 \cdot 10^3$ *кг/час. м²* отношение $k_s d/D_w$ изменяется прямолинейно в зависимости от $\lg G_w$ и не зависит от G_s, а отношение $k_w d/D_s$ изменяется примолинейно в зависимости от $\lg G_s$ и не зависит от G_w. К. Сакодынский.

4894. **Способы определения коэффициентов массопередачи в пограничных пленках при экстракции в системе жидкость — жидкость. Фудзинава** (液液抽出における各個境膜係数の求め方. 藤縄勝彦), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 4, 267—269 (японск.)

Обзор. Библ. 25 назв. Б. Лукьянов

4895. **Поверхностные явления при экстракции в системах жидкость — жидкость. Шервуд, Вей** (Interfacial phenomena in liquid extraction. Sherwood Thomas K., Wei James C.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 6, 1030—1034 (англ.)

Процессы экстракции в системах жидкость — жидкость, сопровождающиеся медленно идущими хим. р-циями, протекают значительно быстрее, чем это следовало ожидать на основании двухпленочной теории Уитмена. Выполнено эксперим. исследование экстракции, сопровождающейся хим. р-цией, в котором осуществлялось извлечение уксусной к-ты из р-ра в изобутиловом спирте с помощью водн. р-ра едкого натра, а также уксусной к-ты из водн. р-ра с помощью р-ра циклогексиламина в изобутиловом спирте. Опыты проводились в цилиндрич. стеклянном сосуде диам. 152 *мм*, помещенном в водяной термостат при т-ре 25 ± 0,02°. В начале опыта в сосуд вводились органич. и водн. жидкости, предварительно взаимно насыщ. таким образом, чтобы они образовывали два раздельных слоя. Вертикальная мешалка с короткими лопастями, размещенными в каждом из двух слоев, вращалась со скоростью 78 об/мин, осуществляя тщательное перемешивание в пределах разделенных жидких фаз, причем граница раздела сохранялась и на ней не возникало возмущений, обусловленных действием мешалки. Периодически отбирались пробы для анализов, на основании которых строились кривые изменения конц-ии во времени, необходимые для определения коэф. массопередачи. Значения последних оказались аномально высокими и в 1,7—3,4 раза превышали величину пленочного коэф. массоотдачи на стороне водн. р-ра, определенную на основании двухпленочной теории. Такие значительные отклонения не могут быть объяснены изменением взаимной растворимости фаз в результате переноса уксусной к-ты, накоплением продуктов р-ции или тепловым эффектом нейтр-ции. В то же время было замечено, что у поверхности раздела фаз происходит интенсивное перемешивание жидкостей даже в то время, когда мешалка не действовала. В связи с этим предпринято изучение поверхностной активности, возникающей на границе раздела свыше 40 различных систем несмешивающихся жидкостей. Визуальные наблюдения, проводившиеся над жидкостями, помещенными в стеклянную трубку и не подвергавшимися механич. перемешиванию, показали, что почти во всех случаях, когда жидкие фазы содержали химически взаимодействующие в-ва, происходит самопроизвольное возмущение поверхности раздела, образование волн и эмульгирование в прилегающих слоях. В некоторых случаях капельки легкой фазы отрываются от поверхности раздела и проникают на несколько миллиметров вглубь тяжелой фазы, после чего опять всплывают. Для системы р-р уксусной к-ты в изобутиловом спирте — водн. р-р едкого натра наибольшая поверхностная активность наблюдается для однонормального р-ра NaOH; при этой же конц-ии коэф. массопередачи максимален. Результаты работы указывают на существование определенной связи между массообменом и поверхностными явлениями и дают вероятное объяснение аномально высоким коэф. массопередачи в процессах указанного типа. Те же обстоятельства должны сказываться при абсорбции газов, сопровождающейся хим. р-циями; однако большое поверхностное натяжение на границе раздела фаз уменьшает этот эффект. Ю. Петровский

4896. **Экстракция в сосуде с мешалкой. Оверкашьер, Кингсли, Олни** (Liquid extraction in an agi-

tated vessel. Overcashier R. H., Kingsley H. A., Jr, Olney R. B.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, **2**, № 4, 529—535 (англ.)

Исследована эффективность экстракции в сосуде с мешалкой в зависимости от размера и типа мешалок, скорости вращения, времени пребывания смеси в сосуде, соотношения фаз и степени заполнения сосуда. Измерения проводили с системой вода — нормальный бутиламин — керосин, для которой процесс экстракции идет сравнительно трудно. Диаметр сосуда с мешалкой 37,5 *см*. Смесь непрерывно подавалась в нижнюю часть сосуда и отводилась сверху. Эффективность сосуда с мешалкой составляла 70—90% от теоретич. ступени. Установлено, что наибольшая эффективность получается при отсутствии отражателей и использовании мешалок, диаметр которых составляет 40% диаметра сосуда. К. Сакодынский

4897. **Распределение потока и диффузия в реакторах с неподвижным слоем катализатора для двухфазных систем. Лапидус** (Flow distribution and diffusion in fixed-bed two-phase reactors. Lapidus Leon), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 6, 1000—1006 (англ.)

Экспериментально исследовано распределение и контактирование двухфазного газожидкостного потока при движении его сверху вниз через неподвижный слой насадки (СН). Опыты проводились в стеклянной колонне диам. 50 *мм* при предельной высоте СН 915 *мм*; применялась насадка двух типов: гладкие стеклянные шарики диам. 3,5 *мм* и пористые цилиндрики катализатора размером 3,2 × 3,2 *мм*, которые засыпались на перфорированную латунную плиту со свободным сечением в 40%. Для распределения жидкости использовалось разбрызгивающее устройство, диаметр которого был несколько меньше диаметра колонны; жидкость вытекала из 100 отверстий в виде тонких струек (использовались вода, *н*-гептан и бензол). В том же направлении продувался воздух. Характер распределения двухфазного потока в СН устанавливался путем анализа во времени изменений конц-ий индикаторов на выходе из колонны при внезапном прекращении подачи их в поток на входе в колонну. Для газовой фазы индикатором являлся гелий, содержание которого в воздухе на выходе из колонны определялось масс-спектрометром. В опытах с водой индикаторами являлись конц. р-ры сернокислого магния, хлористого калия и соляной к-ты; содержание их в воде определялось методом электропроводности. В опытах с *н*-гептаном индикатором был бензол и наоборот; анализы производились рефрактометром. Опытные данные представлены в виде кривых, выражающих зависимость изменения конц-ии индикатора в выходящем потоке от времени, прошедшего с момента прекращения подачи его в поток. Для гладкой насадки (стеклянных шариков) движение потока имеет «поршневой» характер: падение конц-ии индикатора на выходе происходит резко; для пористой насадки линии изменения конц-ии сильно искривлены, что объясняется диффузией индикатора в порах. Установлено, что всего 40—50% свободного объема СН заполнены жидкостью: это указывает на небольшую эффективность контактирования жидкости с поверхностью катализатора. Полученные данные использованы для оценки эффективных значений коэф. диффузии в колонне при заполнении ее пористым СН. Ю. Петровский

4898. **Поверхностные реакции при наличии ламинарного граничного слоя. Акривос, Шамбре** (Laminar boundary layer flows with surface reactions. Acrivos Andreas, Chambré Paul L.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 6, 1025—1029 (англ.)

При поверхностных р-циях, происходящих между твердыми в-вами и компонентами омывающих их р-ров, в ряде случаев основным является сопротивление переносу в-ва на стороне жидкости (особенно при быстро идущих р-циях). Для случая, когда сопротивление переносу в-ва к поверхности, на которой происходит каталитич. хим. р-ция, сосредоточено в ламинарном двумерном граничном слое, приведена система дифференциальных ур-ний, определяющих скорость переноса, и выполнено их интегрирование. Предполагается, что: 1) жидкость содержит только один компонент, вступающий в р-цию; 2) необратимая р-ция протекает со скоростью, которая зависит только от локального значения конц-ии компонента в жидкости; 3) конц-ия компонента не так велика, чтобы свойства жидкости зависели от нее Ю. Петровский

4899. **Распределение жидкости в реакционных аппаратах. Сенекал** (Fluid distribution in process equipment. Senecal V. E.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 6, 993—997 (англ.)

Рассмотрены распределители в виде трубы с глухим концом и рядом отверстий по ее образующей, щелевые распределители и спиральные смесительные камеры для перемешивания жидкостей. Даны рекомендации для выбора и конструирования указанных устройств. Библ. 87 назв. Ю. Петровский

4900. **Изготовление аппаратов, работающих под высоким давлением. Майер** (Die Herstellung der Hochdruckapparate. Maier A. F.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, **29**, № 6, 387—392 (нем.; рез. англ., франц.)

4901. **Применение легированных сталей для изготовления оборудования, работающего под высоким давлением. Класс** (Entwicklung und Anwendung der Hochdruckstähle. Class I.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, **29**, № 6, 372—386 (нем.; рез. англ., франц.)

4902 К. **Динамические характеристики процессов и установок. Труды конференции, состоявшейся в Кембридже, 4—6 апреля 1956 г.** (Plant and process dynamic characteristics: proceedings of a conference held at Cambridge. 4—6 April 1956. London, Butterworths Scient. Publs, 1957, XII 246 pp., ill., 50 sh.) (англ.)

4903 К. **Жидкостная экстракция. Альдерс Л.** Перев. с англ. М., Изд-во ин. лит., 1957, 216 стр., илл., 9 р. 10 к.

4904 П. **Применение насоса для получения пены. Гибсон, Уэнт** (Pump devices for producing foam. Gibson John Edwin, Went Alexander James). Пат. США 2717770, 13.09.55

Предложено использовать ротационный насос с выпадающими пластинами для произ-ва пены из воды, воздуха и стабилизатора пены, которые засасываются в насос через всасывающий патрубок, снабженный несколькими металлич. сетками. И. Лекае

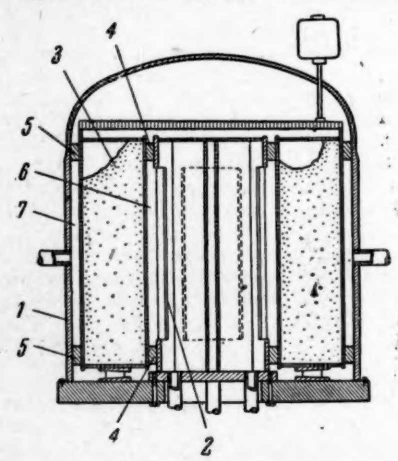
4905 П. **Аппарат и метод для регулирования температуры горячего газа в газлифте для гальки. Мид** (Apparatus and method for controlling temperatures of hot gas lift for pebbles. Meade Leonard P.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2745656, 15.05.56

Описана система с непрерывной циркуляцией твердого теплоносителя (Т) в виде гальки (диам. кусков 7,5—12,5 *мм*). Т, подогреваемый дымовыми газами до необходимой т-ры, ссыпается из нагревательной камеры в установленный под ней реактор, в который подается обрабатываемый газ. Остывший Т из реактора ссыпается с постоянной скоростью в нижнюю часть пневмотранспортной трубы. Подъем осуществляется горячими дымовыми газами, т-ра которых на входе в пневмотранспортную трубу регулируется таким образом, чтобы

измеряемая дифференциальной термопарой разница т-р между дымовыми газами и Т не превышала 20°. Этим обеспечивается отсутствие значительных тепловых напряжений, вызывающих растрескивание и разрушение Т. В верхней части газлифта установлен сепаратор для отделения измельчившихся частиц, а Т нормальных размеров из сепаратора возвращается в нагревательную камеру. В качестве Т могут использоваться различные огнеупорные материалы — глинозем, магнезия. Б. Сумм

4906 П. Метод и аппарат для проведения каталитических процессов. Тейер (Method and apparatus for contacting operations. Thayer Clarence H.) [Sun Oil Co.]. Канад. пат. 511896, 12.04.55

Аппарат для осуществления взаимодействия газа или жидкости с катализатором состоит из наружного неподвижного кожуха *1*, внутреннего неподвижного кожуха *2* и вращающейся между стенками *1* и *2* кольцевой камеры *3*, заполненной контактной массой. Пространства, образованные стенками *1*, *2* и стенками камеры *3*, при помощи колец *4* и *5* образуют камеры *6* и *7*, *6*, *7* и *3* в свою очередь разделены радиальными перегородками на ряд герметично отделенных одна от другой секций. *6* и *7* сообщаются между собой через слой контактной массы и через имеющиеся в стенках *3* отверстия, причем в процессе работы аппарата каждая из секций вращающейся камеры *3* сообщается последовательно с каждой из секций неподвижных камер *6* и *7*. Подача реагентов в *6* и вывод продуктов р-ции из *7* производятся раздельно для каждой секции. В. Реутский



4907 П. Способ осуществления гетерогенного газового катализа. Шмидт, Мика (Verfahren zur Durchführung heterogener Gaskatalysen. Schmidt Heinz, Mika Georg) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 953603, 6.12.56

Насадку из контактной массы выполняют в виде одного или нескольких слоев плотно и упорядоченно расположенных пористых трубок. Трубки устанавливают таким образом, что их оси совпадают с направлением потока газа. Такая насадка из трубок по сравнению с беспорядочно засыпанной кольцевой насадкой такого же диаметра дает снижение потерь давления на ~92%. Л. Херсонская

4908 П. Процесс проведения экзотермических химических реакций между плохо смешивающимися жидкостями. Де-Бур, Мерман (Process of effecting exothermal chemical reactions between difficultly miscible liquids. De Boer Jan H., Meerman Pieter G.) [Stamicarbon N. V.]. Пат. США 2743289, 24.04.56

Предложен метод непрерывного проведения экзотермич. р-ций между 2 плохо смешивающимися жидкостями, состоящий в том, что обе жидкости тангенциально поступают под давлением в небольшую цилиндрич. камеру (К) с конич. дном, причем вследствие высокой турбулентности потока, возникающей в К, образуется система с достаточно высокой степенью дисперсности. Кол-во выделяющегося при этом тепла, как правило, достаточно для проведения р-ции с требуемой скоростью без дополнительного нагревания. В ряде случаев применяется последовательное многоступенчатое перемешивание; в этом случае удаление промежуточного продукта из К производится через диффузор с целью повышения давления. Подача жидкости в К может осуществляться как двумя отдельными потоками, так и по общему трубопроводу. Применяемое давление в системе зависит от свойств жидкостей, а также от формы и размеров К и может достигать 50 *ат*. Описаны процессы произ-ва мыла из животных жиров и щелоков (давл. 15 *ат*, диам. К 15 *мм*, высота К 10 *мм*) и получения бензосульфокислоты из C_6H_6 и 96% H_2SO_4 (давл. 2,5 *ат*., диам. К 14 *мм*, высота 11 *мм*). Б. Сумм

4909 П. Контактный узел. Боуэн (Catalytic assembly. Bowen William M.) [Oxy-Catalyst, Inc.]. Пат. США 2718460, 20.09.55

Описан контактный узел, предназначенный для проведения каталитич. р-ций в газовой фазе. Узел состоит из отдельных элементов, включающих керамич. или фарфоровые стержни, покрытые слоем катализатора и укрепленные в отверстиях керамич. плит. Узел характеризуется большой контактной поверхностью и позволяет регулировать интенсивность протекания р-ции путем изменения величины контактной поверхности за счет изменения числа стержней в элементах и путем нанесения на элементы узла катализатора с различной степенью активности. Ввиду наличия небольших продольных и поперечных зазоров между плитами соседних элементов исключена опасность поломки стержней при тепловом расширении (проведении р-ций при высокой т-ре). Стержням придана обтекаемая форма, что уменьшает сопротивление газового потока. Узел рекомендуется для проведения высокотемпературных каталитич. р-ций в газовой фазе при больших расходах газа, напр. при окислении паров органич. в-в, разбавленных большими объемами воздуха. В. Реутский

4910 П. Процесс и аппарт для отмучивания твердых веществ. Берг (Process and apparatus for the elutriation of solids. Berg Clyde H. O.) [Union Oil Co. of Colifornia]. Пат. США 2743814, 1.05.56

Предложен метод проведения каталич. р-ций в движущемся слое гранулированного катализатора (К), при котором частицы К, измельчившиеся вследствие истирания до определенного предела, непрерывно удаляются из системы циркуляции К. Отделение высокодисперсной фазы происходит в спец. сепараторе (С), который устанавливается над реактором или монтируется в его верхней части. С состоит из двух вертикальных концентрично расположенных цилиндрич. сосудов. Во внутренний сосуд по пневмотранспортной трубе снизу поступает регенерированный К. Над входом К установлена отбойная тарелка. Через щели в боковой поверхности внутреннего сосуда К пересыпается в наружный сосуд, в который через колпачки, смонтированные в днище С, поступает газ, скорость подачи которого устанавливается регулирующим вентилем. В результате в кольцевом пространстве между обоими сосудами устанавливается определенный уровень раздела фаз, выше которого находится высокодисперсная фаза, уносимая потоком газа. Крупные частицы собираются на дне С и направляются в реактор. Уровень раздела фаз поддерживается при помощи

регулятора поплавкового типа. Мелкие частицы пересыпаются через края внутреннего сосуда и собираются на дне конич. воронки, установленной в верхней части внутреннего сосуда, откуда они направляются в циклон, в котором происходит их улавливание. Газ, попавший через щели во внутренний сосуд, удаляется через канал в отбойной тарелке. Приведены подробные данные (состав и размер частиц К, давления, т-ры, скорости) для ряда процессов: гидроформинг-процесс, непрерывная десульфуризация, каталитич. крекинг, термич. разложение мазута, разделение углеводородов движущимся адсорбентом. Б. Сумм

См. также: Смешение жидкостей 5061, 6512. Стеклянные трубопроводы 5401. Фильтрация сахарных растворов 6141. Фильтрующие материалы 6181. Трубопроводы из поливинилхлорида 6373. Исследование дробления 5815. Сушка гиликеров 5368. Дистилляция к-т жирного ряда 6076, 6077. Сушилки в сахарной пром-сти 6132. Барабанные сушилки 6133

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы *А. М. Дробиз, Н. Я. Феста*

4911. **Основные принципы телеавтоматизации производственных процессов. Скуридин В. П.** Сессия АН СССР по научн. пробл. автоматиз. произ-ва, 1956, Т. 4. М., АН СССР, 1957, 203—204

Рассмотрены вопросы, связанные с построением и характеристиками телеавтоматич. систем. Сообщается о работах, проведенных в Уральском политехнич. ин-те по разработке телеавтоматич. систем для управления вагон-весами на распределительном и кодовом принципах. М. Людмирский

4912. **Перспективы развития телемеханизации в народном хозяйстве СССР. Красивский С. П.** Сессия АН СССР по научн. пробл. автоматиз. произ-ва, 1956, Т. 4. М., АН СССР, 1957, 5—14

Обзор. Современное состояние и области применения телемеханизации в народном хозяйстве СССР. Излагаются задачи по развитию произ-ва телемеханич. аппаратуры. Перечислены телемеханич. устройства, рекомендуемые для массового производства. М. Людмирский

4913. **Измерение и регулирование в технологических процессах. Шинк** (Messen und Regeln in der Verfahrenstechnik. Schink Heinz), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 15, 439—441 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведена схема автоматич. регулирования загрузки мельницы по ее шуму. Для этой цели около мельницы установлен микрофон, воспринимающий ее шум. Микрофонный ток усиливается усилителем, частотная характеристика которого выбрана такой, чтобы обеспечить максим. зависимость выходного напряжения от кол-ва материала в мельнице. На выходе усилителя устанавливается прибор с электропневматич. преобразователем, управляющим пневматич. сервомотором питателя мельницы. Приведена схема автоматич. регулирования соотношения двух газовых потоков. Расходы обоих газов измеряются ротаметрами с пневматич. передачей и раздельно регистрируются. Регулятор выдает импульсы регулирования для перестановки мембранных вентилей на обеих линиях. При помощи задатчика можно устанавливать соотношение в пределах от 1 : 1 до 1 : 1,5. В процессах фильтрования часто необходимо поддерживать перепад на фильтре постоянным при изменяющемся сопротивлении фильтра. Для этой цели последовательно с фильтром устанавливают регулирующий клапан и при помощи регулятора перепада давлений поддерживают постоянство этого перепада. При благоприятных параметрах объекта можно с успехом регулировать т-ру при помощи двухпозиционных регуляторов. Для более точного регулирования рекомендуется применение либо термич. изодрома, либо непрерывных регуляторов. В хим. пром-сти применяют главным образом пневматич. регуляторы. Приведена схема измерения кол-ва тепла, потребляемого аппаратом. Для этой цели устанавливаются 2 термопары, на линиях входа и выхода нагревающей жидкости, и расходомер, учитывающий расход этой жидкости. Расходомер снабжен омич. датчиком, включенным в качестве делителя разности э.д.с. обеих термопар. Таким образом, напряжение на выходе этого датчика пропорционально произведению разности т-р на расход жидкости, т. е. кол-ву тепла. Напряжение выхода датчика усиливается магнитным усилителем и подается на вторичный прибор или на интегратор (счетчик ампер-часов). И. Ихлов

4914. **Автоматизация и техника регулирования в дистилляционных установках. Везер** (Automatik und Regeltechnik bei Destillationsanlagen. Waeser Bruno), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 15, 427—432 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор приборов и регуляторов, применяемых в процессах дистилляции. Измерение давления (перепада давлений) от 10 до 2000 *мм* вод. ст. и вакуума до 150 *мм* рт. ст. производится кольцевыми весами (Hartmann & Braun A.-G.). Приведены схемы пневматич. программного регулятора (J. C. Eckardt A.-G.) и регулятора соотношения 2-х расходов (Askania A.-G.). В последнем случае применены датчики, преобразующие показания ротаметров в пневматич. сигнал (условный диаметр трубопроводов от 15 до 80 *мм* и расход по воде от 5 до 14 000 *л/час*). Показана схема измерителя электропроводности р-ров (H. Wösthoff o H. G.). В приборе применен высокочувствительный динамометрич. логометр переменного тока и спец. трехстержневой трансформатор, что делает прибор независимым от колебаний напряжения питающей сети. Измерения производятся при малых конц-иях на частоте 50 *гц*, а при высоких конц-иях — на частоте 1000 *гц*. Компенсация влияния изменений т-ры производится термометром сопротивления. Фирма Gebr. Haake K. G. выпускает ротационные вискозиметры «Ротовиско» с коаксиальными вращающимися цилиндрами. Фирма Concordia Maschinen- und Elektrizitäts-G. m. b. H. выпускает различного рода электромагнитные двух- и многоходовые клапаны для управления цепями пневматики. Для обнаружения металлич. частей в сырье, поступающем в колонны дистилляции, выпускаются сигнализаторы (Dr. Hans Boekels & Co.), указывающие наличие как ферромагнитных, так и немагнитных металлов. Ввиду расширяющегося применения в пром-сти радиоактивных излучений заслуживает внимания портативный дозиметр FH 40 H (Frieseke & Hoepfner G. m. b. H) для γ- и рентгеновских лучей с двумя шкалами (0—1 *рентген/час* и 0—25 *мрентген/час*). Прибор весит 900 *г* и питается от обычного сухого элемента э. д. с. 1,5 *в*. И. Ихлов

4915. **Прогресс в приборостроении. Вальтер** (Progress in instrumentation. Walter Leo), Ceramics, 1957, 9, № 100, 28—29 (англ.)

Кратко описываются приборы для автоматич. контроля и регулирования процессов обжига и сушки изделий из керамики. Г. Людмирская

4916. **Эффективность автоматики на заводе. Вальтер** (How is the instrumentation efficiency at your processing plant? Walter Leo), Indian Pulp and Paper, 1957, 11, № 11, 489—494 (англ.)

Популярное изложение основ автоматизации процессов. Приведены некоторые схемы автоматич. регулирования и измерения. И. Ихлов

4917. Применение автоматического регулирования. II. Симпсон (2 Automatic control installations. Simpson P. K.), Canad. Chem. Process., 1956, 40, № 12, 68, 71 (англ.)

Сравниваются годовые затраты 2 аналогичных з-дов, на одном из которых применено автоматич. регулирование. Часть I см. РЖХим, 1957, 65006. И. Ихлов

4918. Применение автоматического регулирования процессов в химической технологии. I—II. Управление и регулирование. III. Характеристики при флуктуирующих возмущениях. Хассетт (The application of automatic process control to chemical engineering. Part I. Part II: Pre-control and deviation control. Part 3: response to a fluctuation disturbance. Hassett N. J.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 5, 253—255; № 6, 313—315; № 8, 420—423 (англ.)

I. Приводятся и поясняются основные термины, относящиеся к регулируемому объекту: регулируемая среда, регулирующий агент, регулируемый параметр, нерегулируемые параметры. Показывается на примерах взаимосвязь отдельных параметров регулируемого объекта и целесообразность перехода к безразмерным величинам.

II. Разбираются два метода автоматич. регулирования: по отклонению с замкнутым контуром регулирования (регулирование) и по возмущению с разомкнутым контуром регулирования (управление). Даются рекомендации по выбору того или иного метода. Приведены основные ур-ния контура регулирования и переходные процессы при скачкообразном и плавном возмущениях.

III. На примерах с термометром показывается поведение объекта при изменяющемся возмущении, в частности при синусоидальном возмущении. Показывается методика интегрирования ур-ний системы с помощью преобразования Лапласса. И. Ихлов

4919. Повышение точности регулирования объектов с запаздыванием. Смит (Closer control of loops with dead time. Smith O. J. M.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 5, 217—219 (англ.)

Для регулирования объектов с запаздыванием рекомендуется вводить дополнительную отрицательную обратную связь между выходом регулятора (до регулирующего клапана) и точкой, где происходит сравнение заданного значения с измеряемым. Переходная функция этой цепи обратной связи должна соответствовать ур-нию $1 - e^{-(T_1+T_2)}$, где T_1 и T_2 — время запаздывания объекта и регулирующего органа. Таким образом, при скачкообразном возмущении действие этой дополнительной обратной связи продолжается только в течение времени $T_1 + T_2$, после чего ее действие прекращается, следовательно эта цепь пропускает только ВЧ-сигналы. Применение такой обратной связи повышает стабильность системы регулирования и позволяет понизить диапазон дросселирования регулятора. И. Ихлов

4920. Магнитный уровнемер. Кмох, Пауль (Magnetický stavoznak. Kmoch Jiří, Paul Jaromír), Chem. průmysl, 1957, 7, № 3, 139 (чешск.)

Прибор состоит из трубки из немагнитного металла, в которой на поверхности жидкости плавает полый стеклянный поплавок с заключенной в нем железной фольгой. Вне трубки на нити подвешен магнит с указателем уровня, передвигающийся вдоль нее одновременно с поплавком. Прибор может применяться при давл. до 100 *ати*. Е. Стефановский

4921. Регулятор уровня жидкости непосредственного действия с секторной заслонкой. Мамуня А. У., Ашкинузи З. К., Верещинский В. М., Спирт. пром-сть, 1957, № 4, 40—41

Описан поплавковый регулятор уровня непосредственного действия с небольшим перестановочным усилием, управляющий спец. краном с секторной заслонкой. Г. Людмирская

4922. Автоматический дистанционный указатель уровня пыли в бункерах. Януцевич Ф. П., Приборостроение, 1957, № 6, 28—29

Прибор состоит из измерительного зонда, подвешенного через ролики к одной из секций вращающегося барабана, к другой секции которого подвешен противовес. Намотка тросов на барабанах встречная. Так как вес противовеса меньше, чем вес зонда, то последний всегда будет находиться на поверхности пыли, а трос натянут на барабане противовесом. Вращение барабана передается ползунку реостатного датчика, электрически связанному с указателем уровня пыли. Для обеспечения нахождения зонда на поверхности пыли (в особенности в период заполнения бункера) схемой предусмотрен периодич. подъем его. Приводится описание схемы подъемного устройства и всего прибора вцелом. М. Людмирский

4923. Что должен знать потребитель о реле давления. Морган (What the user needs to know about pressure switches. Morgan A. H.), Automat. Control, 1956, 5, № 4, 26—28 (англ.)

Реле давления (РД) бывают следующих основных типов: а) абс. давления (барометрич.); б) избыточного давления и вакуума; в) дифференциального давления; г) термич. РД. Приведены принципиальные схемы и основные области применения РД с вялой мембраной, с упругой мембраной, с капсюльной мембраной, с сильфоном, с поршнем и с трубкой Бурдона в качестве чувствительного элемента. Точность срабатывания РД с вышеуказанными чувствительными элементами от ±1% до ±25%, в зависимости от типа чувствительного элемента и рабочего давления. Объясняются основные термины, связанные с сигнализацией давления (точность срабатывания, гистерезис, рабочее, максим. и испытательное давления, срок службы, разрывная мощность). И. Ихлов

4924. Сильфонный микроманометр с диапазоном измерений 10^{-2} — 100 *мм* рт. ст. Бахтин В. П., Измерит. техника, 1957, № 3, 47—48

Разработанный автором в Саратовском ун-те микроманометр имеет в качестве датчика расположенные вертикально 2 тонкостенных сильфона из нержавеющей стали Я1-Т (НС-52—12—0,16), соединенных шовной электросваркой с разделяющей их пластиной. Верхний сильфон откачивается до вакуума порядка $5 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст. и запаивается с геттером. В нижний сильфон через патрубок подается измеряемое давление. При отличном от нуля давлении в нижнем сильфоне система датчика перемещается, что через кинематич. систему приводит к перемещению подвижной пластины конденсатора. Изменение зазора в конденсаторе оценивается по показаниям прибора, включенного на выходе электронной схемы. Противодействие блоку сильфонов сторонними силами осуществляется в нижнем участке диапазона измеряемых давлений применением 2 постоянных магнитов с нелинейной зависимостью их силы взаимодействия от величины воздушного зазора, а в верхнем участке диапазона — упругими силами полутомпаковой пластинки. Разброс показаний прибора максимален в нижнем участке диапазона, где достигает ±6% от измеряемой величины. Приводится общий вид и электронная схема прибора. М. Людмирский

4925. Перерадуировка дифманометров. Ламберт (Reetalonarea debitmetrelor bazate pe principiul pre-

siunii diferenţiale. Lambert Valentin), Metrol. apl., 1957, № 2, 16—24 (рум.; рез. русск., франц.)

Приведены ф-лы и графики для пересчета шкал дифманометров при изменении параметров измеряемой жидкости. З. Хаимский

4926. Применение принципа самолетного крыла для измерения расхода. Самс (Using an aerofoil as a means of flow measurement. Sams C. E. R.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 5, 259—262 (англ.)

Описывается новый метод измерения расхода, почти не вызывающий потерь давления в трубопроводе. Метод основан на том явлении, что если в потоке жидкости поместить тело, имеющее форму несущей поверхности самолета, вокруг этого тела возникает поле давлений в зависимости от формы этого тела и угла атаки. По величине давления в определенной точке этого поля можно судить о скорости потока. Характеристика такого прибора примерно следует закону квадратного корня, однако соответствующим выбором места установки тела можно получить линейную характеристику. В отличие от обычных методов этот метод имеет широкий диапазон измерения (до ¹/₇₀ от максим.) и не требует прямых участков трубопровода. Измерительное тело может быть установлено в трубопроводе непосредственно после колена. Прибор требует калибровки. Однако калибровка не нарушается коррозией, эрозией или отложениями. Устройство легко устанавливается в трубопроводе и для больших трубопроводов обходится дешевле трубы Вентури, причем стоимость не растет с увеличением диаметра трубопровода. Измерительное тело может быть изготовлено из любых материалов. И. Ихлов

4927. Интегрирующий расходомер массы с тормозным диском. Баллард, Макинтайр (Mass flowmeter with retarding disk integration. Ballard R. G., Macintyre J. R.), Commun. and Electronics, 1957, № 30, 127—130 (англ.)

Разработан и испытан интегрирующий расходомер (Р), измеряющий массу проходящего через него газа. В Р помещены соосно 2 турбинки (Т1 и Т2). Первая по ходу газа — Т1 является передающей и вращается с постоянной скоростью электромотором (3 *вт*, 120 *в*, 60 *гц*), а Т2 — приемной. Т1 и Т2 имеют прямые лопатки, расположенные вдоль оси их роторов и потока газа. Поэтому Т1 не создает (теоретич.) осевого напора, а только закручивает газовый поток. Т2 не чувствительна к осевой слагающей силы, возникающей от газового потока, и воспринимает только момент вращения, созданный в газовом потоке Т1. При этом момент вращения Т2 пропорционален скорости вращения Т1, умноженной на расход газа в единицах массы. При измерении мгновенных значений расхода Т2 нагружается на пружину и угол закручивания этой пружины является мерой весового (массового) расхода газа. Для измерения интегрального расхода Т2 нагружается на тормозной Al-диск, связанный со счетным механизмом через червячную передачу. Диск тормозится постоянными магнитами. Вся система тормозного диска, магнитов и счетного механизма выполнена как у обычного электросчетчика. Один оборот диска соответствует 3,6 *г* или 50 *л* природного газа; одно деление счетчика — 14 $м^3$ газа. При допустимой потере давления на Р 12,5 *мм* вод. ст. максим. расход через него составляет 43 *кг/час*. При этом скорость Т2 составляет 1,5% от скорости Т1. В этом случае погрешность Р не превышает ±1% в диапазоне от 15 до 100% от максим. Характеристика Р остается линейной и погрешность не превышает ±1% при повышении максим. расхода на 350%. При этом возрастают потери давления в Р. При работе с таким повышенным максим. расходом рабочий диапазон Р расширяется от 4 до 100% от максим. Погрешность Р от изменения плотности газа на 10% составляет 0,15%. Для уменьшения погрешности от изменения т-ры, вызванной изменением электропроводности диска и магнитных свойств магнитов, последние укреплены на биметаллич. пластинке. Этим погрешность Р от изменения т-ры на 1° в диапазоне от −10 до 50° снижается до 0,3%. Р обладает значительной погрешностью при малых расходах, особенно при нулевом расходе, за счет «самохода» Р. Рекомендуется снабжать Р электромагнитным тормозом, который останавливает его при малых расходах. Разрабатывается Р с Т2, нагруженной пружиной и с механич. интегратором. Этот тип Р обладает меньшим самоходом и меньшей зависимостью от плотности газа. И. Ихлов

4928. Расходомер для флотационной пульпы. Мелик-Гайказян В. И., Винтман Е. Я., Лившиц Г. Л., Байченко А. А., Уголь, 1957, № 7, 43—44

Описываемые расходомеры установлены перед всеми флотомашинами на Никитовской центральной обогатительной ф-ке и представляют собой открытые клиновидные желоба длиной 750 *мм*, через которые пропускается пульпа, поступающая из контактного чана в флотомашину. Расход пульпы характеризуется высотой жидкости в желобе, которая определяется с помощью подвешенного поплавка. М. Людмирский

4929. Проверка и калибровка расходомеров для жидкости. Эйхерт (Prüfung und Eichung von Mengenmeßgeräten für Flüssigkeiten. Eichert Gerhard), Techn. Mitt., 1957, 50, № 5, 221—227 (нем.)

Определяется понятие погрешности объемного расходомера для жидкости и показывается зависимость этой погрешности от вязкости измеряемой жидкости, нагрузки и износа расходомера. Приведены образец протокола поверки расходомера и схемы поверочных станций с применением мерных баков, а также требования к этим бакам. В последнее время в США на нефтезаводах применяют для поверки расходомеров вместо мерных баков отрезок трубопровода известной длины. Приведена схема такого устройства, в котором через трубопровод пропускается уплотняющий поршень. При помощи контактных устройств измеряется время прохождения поршня между двумя заданными точками трубопровода. Предполагается, что этим методом можно производить поверку проще и дешевле, чем мерными баками. И. Ихлов

4930. Программный датчик регулятора температуры. Кузнецов Ю. В., Рапопорт С. Р., Приборостроение, 1957, № 6, 27—28

Восточным научно-исследовательским ин-том по безопасности работ в угольной пром-сти разработан программный датчик с питающим устройством, предназначенный для равномерного подъема т-ры в термостатах до заданной величины. Датчик включается последовательно между термопарой и регулирующим милливольтметром, управляющим нагревом термостата. Датчик состоит из потенциометра, подвижной контакт которого механически связан с приводом часового механизма. Питание потенциометра осуществляется стабилизированным напряжением. При движении скользящего контакта по потенциометру и уменьшении его активного сопротивления уменьшается и падение напряжения на нем, в то время как напряжение, подаваемое со стороны термопары, возрастает. Если нарастание э.д.с. термопары превысит убывание э.д.с. датчика, то на регулирующий милливольтметр поступит э.д.с. больше предельно заданной и он выключит нагреватель термостата, и наоборот. Скорость перемещения подвижного контакта устанавливают на требуемое время работы так, чтобы при окончании цикла нагрева э.д.с. от источника питания равнялась нулю.

Приводится схема датчика и питающего устройства и таблицы работы. М. Людмирский

4931. **Точное регулирование температуры в больших сушильных печах.** — (Precision temperature control of large curing oven. —), Industr. Heat., 1957, 24, № 4, 772, 774—775 (англ.)

Для регулирования т-ры печи для сушки 27 *м/мин* текстиля установлены 2 автоматич. регулятора. 1-й регулятор, двухпозиционный, управляет $^1/_3$ нагревателей и при рабочей т-ре 165° настраивается на 157°. 2-й регулятор пропорционального типа и работает с циклом в 30 сек. Этот регулятор имеет термистор в качестве чувствительного элемента и зону пропорциональности 8°, в пределах которых изменяется отношение времени включения к времени выключения от 0 до 100%. Таким образом, 1-й регулятор служит главным образом для быстрого разогрева печи, а 2-й настраивается на нужную т-ру и поддерживает ее с точностью до 1°. Общая мощность нагревателей 60 *квт*. Применение пропорционального регулирования устраняет перерегулирование и тем самым значительно улучшает качество ткани. Термистор регулятора заключен в карман из нержавеющей стали, помещенный непосредственно в нагреваемое пространство печи. И. Ихлов

4932. **Термическая инерция при регулировании температуры печи. Трамбуз** (Régulation de la température d'un four: problème de l'inertie thermique. Trambouze P.), Mesures et contrôle industr., 1956, 21, № 230, 491—497 (франц.)

Рассмотрен вопрос о термич. инерции цилиндрич. печи при регулировании т-ры на оси последней с помощью двухпозиционного регулятора. Выведенные ур-ния проверены экспериментально. З. Хаимский

4933. **Исследование поверхности при помощи радиации. Вильямс** (Surface examination by radiation. Williams A. E.), Industr. Finish. (Engl.), 1957, 9, № 109, 685—686, 688—690 (англ.)

Для измерения толщины лент выпущен прибор «Атомат». В зависимости от области применения используется эффект поглощения прямых лучей или отраженных, рассеянных. Этим прибором можно также измерять толщину Sn-покрытия на Fe-основании. Для очень тонких материалов, напр. Al-фольги, и при применении β-излучения можно не только регулировать толщину ленты, но и регистрировать малейшие неправильности ее поверхности. Исследование качества покрытий производят по дифракционным фигурам. Для этой цели рекомендуется половину фигуры снимать на исследуемом образце, а вторую половину — на контрольном. Определение пористости Ni-покрытия на стали рекомендуется производить путем нанесения радиоактивной подложки между основным металлом и Ni-покрытием, а затем фотографированием излучения на пленке. По более новому методу обходятся без радиоактивной подложки с применением внешнего источника излучения. И. Ихлов

4934. **Анализ следов влаги в производственных потоках.** — (Analysis for traces of H_2O in process streams. —), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 4, A67—A68 (англ.)

Описаны способы определения следов воды в жидких и газообразных продуктах нефтехим. произ-ва, основанные на измерении диэлектрич. постоянной жидкости; измерении тока электролиза влаги, содержащейся в газе; на определении тепла абсорбции при прохождении влажного газа через осушитель. А. Л.

4935. **Сравнительные измерения с помощью различных колориметров и фотометров. Поль** (Vergleichsmessungen mit verschiedenen Kolorimetern und Photometern. Pohl Heinz), Chemiker-Ztg, 1956, 80, № 24, 855—857 (нем.)

Компенсационный фотометр для работы с окрашенными р-рами имеет приемником излучения фотоэлектронный умножитель. В качестве источника излучения применяется или 6-*в* лампа накаливания (при работе на длинах волн. в интервале 445—620 *мμ*), или ртутная лампа (при работе в близкой УФ-области с длинами волн до 366 *мμ*). Набор спец. светофильтров позволяет проводить измерения с максимумом излучения, приходящимся на длины волн 445, 510, 570, 620 *мμ* при ширине полосы 20—30 *мμ*. Прибор включается в сеть через стабилизатор напряжения. В компенсационном спектрофотометре с кварцевой оптикой источником излучения служит или 6 *в*/36 *вт* вольфрамовая лампа накаливания, или хорошо стабилизированная водородная лампа. Прибор работает в интервале длин волн 200—1500 *мμ*. Приемники излучения — два щел. фотоэлемента, один из которых работает в области спектра до 620 *мμ*, а другой — до 1500 *мμ*. Отсчет показаний по шкале производится или в процентах абсорбции или в величинах экстинкции. Питание двухлампового усилителя и лампы накаливания осуществляется от 6-*в* аккумулятора емк. 75 *а/час* и шести 9-*в* сухих батарей со сроком службы около года. Включение водородной лампы производится через электронный стабилизатор напряжения. Монохроматор прибора настраивается и градуируется по двум линиям водородной лампы или по различным линиям ртутной. Дается сравнительная оценка точности обоих приборов. Часть I см. РЖХим, 1957, 70719. М. Л.

4936. **Автоматические газоанализаторы масс-спектрометрического типа. Шумиловский Н. Н., Стаховский Р. И.** Сессия АН СССР по научн. пробл. автоматиз. произ-ва, 1956, Т. 3. М., АН СССР, 1957, 168—184. Дискус., 185—186

Излагаются принцип действия и характеристики приборов, работающих по статич. и динамич. методу анализа ионного пучка. Рассматриваются причины нестабильности ионных токов масс-спектрометрич. газоанализаторов и предлагается метод их автоматич. поверки, разработанный в ИАТ АН СССР, заключающийся в периодич. пропускании через прибор сравнительного газа, состав которого примерно соответствует составу контролируемого продукта. Постоянная первичная запись состава сравнительного газа и контролируемого продукта позволяет каждый раз при расшифровке записи пользоваться масштабными коэф. очередной записи известного сравнительного газа и тем самым устранять погрешность, накапливающуюся за время между периодич. градуировками. Из приведенных таблиц видно, что в результате применения коррекции при каждом измерении с помощью автоматич. градуировки погрешности уменьшаются в среднем до 7 раз. Развитием данного метода является применение спец. схем и устройств, обеспечивающих автоматич. корректировку прибора и поддержание масштабных коэф. (чувствительности) все время постоянными. Отмечается, что без корректирующих устройств стабильность ионных токов в пределах 2—3% возможно получить лишь в течение нескольких дней, после чего требуется перерадуировка прибора. М. Людмирский

4937. **Автоматический отбор среднесуточных проб сточной жидкости. Постников И. С., Цитович С. И.,** Водоснабжение и сантехника, 1957, № 4, 29—30

Пробоотборник состоит из Сегнерова колеса, куда поступает жидкость, засасываемая эрлифтом. Колесо вращается со скоростью 1 об/сек. Жидкость из дозирующего отверстия колеса поступает в сборный сосуд в моменты прохода дозирующего отверстия над приемной щелью сосуда. Устройство может применяться и при подаче жидкости самотеком, при наличии перепада уровней ~ 150 *мм*. А. Леонов

4938. **Пробоотборник.** Лешек (Vakuový vzorkovač. Lešek F.), Chem. průmysl, 1957, 7, № 3, 138—139 (чешск.)

Описаны две конструкции пробоотборников жидкости из сосудов, находящихся под вакуумом. Системой эрлифта жидкость из сосуда поднимается в сборник, из нижней части которого отбирается проба.

Е. Стефановский

4939. **Опыт эксплуатации фотоэлектронных дозаторов.** Огиевич В. А., Титов М. А., Медведев Р. И., Строит. и дор. машиностр., 1957, № 6, 30—32

Излагаются результаты работ по модернизации конструкции циферблатного указателя и фотоприставок фотоэлектронных дозаторов. В фотоприставках применены полупроводниковые фотосопротивления типа ФС-К1 и ФС-К2. Приводится график точности дозирования, построенный по результатам работы дозаторов, из которого видно, что подавляющее большинство замеров (по цементу 93%, по крупному щебню 94%, по воде 97%) укладывается в допустимые пределы точности дозирования материалов в соответствии с ГОСТ 4068-48.

М. Людмирский

4940. **Клапаны с электромагнитным приводом для жидкостей под высоким давлением.** Глухов Е. Е., Хим. пром-сть, 1957, № 4, 35—39

4941. **Дистанционное управление насосными станциями.** Мадден, Рил (Remote controlled unattended pump stations utilized on Great Lakes system. Madden P. R., Riehl A. P.), Pipe Line News, 1956, 28, № 8, 47—48, 50—54 (англ.)

Приводится описание реконструированных насосных станций на линии нефтепровода Дес — Иллинойс протяженностью ~ 500 *км*. В ходе реконструкции паровые поршневые насосы были заменены на центробежные с электроприводом; осуществлено дистанционное управление насосными станциями; внедрена релейно-кодовая система контроля и управления по телефонной линии. С некоторых станций после реконструкции обслуживающий персонал был полностью выведен. Рассматриваются схемы автоматич. и ручного дистанционного управления, контроля и сигнализации. Приводится перечень параметров, по которым контролировалась работа необслуживаемых насосных станций. Описываются автоматич. аварийные блокировки. В результате реконструкции производительность нефтепровода увеличилась приблизительно на 10%, эксплуатационные расходы снизились на 33%.

Б. Вольтер

4942. **Реулирование и контроль автоматических топок с жидким топливом.** Хельбиг (Regelung und Überwachung von automatischen Ölfeuerungen. Helbig Helmut), Wärme-Lüft.- und Gesundheitstechn., 1957, 9, № 7, 204—206 (нем.)

Применение в качестве топлива масла позволяет быстро зажигать и гасить горелки в топке и тем самым осуществлять двухпозиционное регулирование т-ры отапливаемых помещений. В качестве датчика регулятора обычно применяют биметаллич. контактный термометр. Рекомендуется применять термич. изодромное устройство, чем достигается более точное регулирование т-ры. Кроме того, желательно учитывать при регулировании т-ру наружного воздуха путем установки дополнительного контактного термометра. Для розжига горелок и контроля за пламенем имеются спец. устройства, которые следят за пламенем (при помощи фотоэлемента или по т-ре в борове) и при его погасании дают сигнал и производят повторное зажигание. В случае отказа при повторном розжиге подача топлива в горелку прекращается. Если погасание пламени происходит от сигнала регулятора т-ры, повторный розжиг получается также только при получении соответствующего сигнала от регулятора. Розжиг производится по определенной программе. При водяном отоплении устанавливают контактный термометр, отключающий подачу топлива при чрезмерном повышении т-ры воды в котле.

И. Ихлов

4943. **Автоматизация вращающихся печей.** Паккетт (Instrumentation — is it a cure-all for kiln troubles? Puckett J. P.), Rock Prod., 1957, 60, № 6, 139, 140, 142, 180, 183 (англ.)

Во вращающихся печах для обжига цемента и других материалов основным параметром является т-ра. Т-ру в зонах горения и охлаждения лучше всего контролировать радиационными пирометрами. В зоне подачи материала — термопарами. Т-ра в зоне подачи автоматически регулируется путем воздействия на заданное значение регулятора тяги. Т-ра в зоне охлаждения регулируется автоматич. изменением кол-ва подаваемого в печь воздуха. Регулирование горения производят по магнитному газоанализатору, определяющему содержание O_2 в топочных газах. Автоматически контролируются скорость вращения печи и работа питателя (при помощи тахометров с электронными самописцами). Для анализа работы печи применяют систему автоматич. печати наиболее важных 10 параметров печи (т-ры топки, зоны охлаждения и зоны подачи, содержание O_2 в отходящих газах, скорость вращения печи и др.). Эта система печатает также отклонения этих параметров от нормы.

И. Ихлов

4944 П. **Гигрометр.** Мистраль (Instrument för mätning av fuktighetshalten i en gasblandning. Mestral G. de) [Tesa Soc. An.]. Шведск. пат. 153890, 27.03.56

Гигрометр имеет подвижную самоустанавливающуюся биметаллом шкалу с поправками на т-ру.

К. Герцфельд

4945 П. **Пробоотборное устройство для pH-метра.** Баран, Флетчер, Яцек, Паппас (pH sampling apparatus. Baran Edward C., Fletcher William H., Jatzek Henry A., Pappas Michael A.) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2752307, 26.06.56

Патентуется устройство для отбора проб воды при определении pH в случае загрязнения воды углеводородами, попадание которых в ячейку вызывает ее порчу. Для этой цели предлагается устанавливать автоматич. регулятор уровня раздела воды и углеводородов, воздействующий на клапан спуска воды и одновременно на клапан подачи воды в ячейку pH-метра. Между этим клапаном и ячейкой установлен резервуар с переливом для отделения тех углеводородов, которые могли бы просочиться через клапан при пуске. Это устройство устраняет попадание углеводородов в ячейку.

И. Ихлов

4946 П. **Воздухоотделительный клапан.** Берк (Air eliminator valve. Berck William F.) [Ralph N. Brodie Co.]. Пат. США 2745511, 15.05.56

Воздухоотделительный клапан для установки перед объемными расходомерами для жидкости состоит из корпуса, внутри которого помещен поплавок, закрывающий заслонку на выходе жидкости при понижении уровня в поплавковой камере. Одновременно этот же поплавок открывает клапан выпуска воздуха. При повышении уровня жидкости заслонка открывается, а клапан закрывается. Клапан выпуска воздуха при помощи сильфона разгружен от статич. давления в камере.

И. Ихлов

См. также: Применение радиоактивных изотопов в пром-сти 5190. Приборы для измерения толщины слоев эмалей 5407. Автоматическая регистрация уровня Hg в манометрической трубке 4420. Абсорбционный газоанализатор 4272. Влагомер 6637. Электронный само-

пишущий полярограф 4435. Прибор для контроля осветления воды 5043. Прибор для измерения мутности воды и консистенции массы в бумажной пром-сти 6639. Динамические характеристики процессов и установок 4902. Автоматическое регулирование газовых печей 5372. Автоматизированная фильтровальная станция 5056. Автоматическое переключение регенеративных камер в стекловаренных печах 5396

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

4947. **Проблема защиты от коррозии. Зуппан** (Probleme des Korrosionsschutzes. Suppan Bruno), Stahlbau Rundschau, 1956, **2**, № 2, 28—29, 34 (нем.; рез. англ.)

Общие соображения по вопросам применения лакокрасочных покрытий, техника их нанесения и подготовка поверхности защищаемых изделий. Отмечается, что изготовляемые в последнее время краски «Алурот» обладают высокой защитной способностью. Приводятся указания по составу и области применения этой краски. Ф. Сломянская

4948. **Коррозия I. Саймонс** (Corrosion — I. Symons George E.), Water and Sewage Works, 1957, **104**, № 5, 210—213 (англ.)

Популярная статья.

4949. **Изменения потенциалов с температурой и термогальванические токи для алюминия в пресной воде. Пицер** (Thermogalvanic potentials and current as aluminum surfaces in industrial water. Pittzer Edgar R.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 2, 70—74 (англ.)

Отмечается, что теоретич. классич. представления неприложимы для расчета температурных изменений потенциала ε Al-электрода в связи с неясностью вопроса о температурном изменении величины стандартного обратимого ε. Кроме того, поведение Al в проточной пресной воде исключает возможность подчинения ур-нию Нернста. Указывается, что общее направление смещения ε Al в воде с т-рой может быть предсказано на основании расчета изменения свободной энергии по величинам энтропий исходных в-в и продуктов р-ции: $2Al + 6H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 3H_2$. Эксперименты ставились на образцах из Al (99,4% чистоты), погружавшихся в речную воду, р-р 1 *г/л* гипса и буферированную ацетатным буфером (pH = 5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0 и 7,5) дистил. воду. Определялись ε образцов при выдержках до 390 мин. и т-рах 20—100°. Между образцами, находившимися в идентичных средах при различных т-рах, определялись величины термогальванич. токов. Установлен сдвиг ε Al в отрицательную сторону на величину до 0,6 *в* при повышении т-ры от 20 до 100°. Такой же перепад т-р создает термогальванич. ток порядка 0,04 *ма/см²*. А. Шрейдер

4950. **Электровосстановительные процессы на окисленной стали. II. Электровосстановление кислорода. Афанасьев А. С., Чанкова Е. Н.,** Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 10, 2294—2300 (рез. англ.)

Исследование процесса восстановления кислорода на стальном электроде путем снятия катодных поляризационных кривых и кривых заряжения в 1,5 н. р-ре KOH показало, что сталь с окисленной и неокисленной поверхностью в аэрируемом р-ре щелочи является эффективным кислородным катодом. В отсутствие или при слабой катодной поляризации потенциал стали в указанном р-ре, по-видимому, определяется в основном электровосстановлением O_2 до H_2O_2. Величина потенциала окисленной стали в отсутствие внешнего тока близка к значению равновесного потенциала этого процесса. При более сильной катодной поляризации основным потенциалопределяющим процессом является, по-видимому, электровосстановление H_2O_2, характеризующееся электрохим. поляризацией. Для него определены приближенно постоянные ур-ния Тафеля для различных видов поверхности. стали. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 39240. П. Щиголев

4951. **Роль наводораживания при коррозионной усталости стали. Карпенко Г. В.,** Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 4, 850—852

Образцы стали Ст-3 растягивались на разрывной машине с постоянной скоростью, являясь анодами и катодами в ванне с кислым электролитом. Разрушение катода было хрупкое, а анод оставался пластичным. Если на катоде выделения водорода не было, то катод не терял пластичности. Процесс наводораживания стали идет с очень большой скоростью, что можно объяснить искажением решетки и развитием множества микрощелей. В процессе циклич. нагружения в коррозионно-активной среде также происходит быстрое наводораживание катодных участков. Предполагается, что эти участки ослаблены и они подвергаются хрупкому разрушению при больших амплитудах колебания, если разрушение наступает вскоре после нагружения образцов. И. Левин

4952. **О каталитическом влиянии металлов на коррозионную агрессивность моторных масел. Дружинина А. В., Тарманян Г. С.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 7, 43—49

Исследовалась взаимосвязь между коррозией некоторых металлов и покрытий (Cu, Pb, Cu-Pb-сплав, покрытия Cu, Pb, In) и окисляемостью остаточного и дистиллятного масел. Установлено, что взаимодействие металлов с образующимися в масле коррозионно-агрессивными в-вами является в некоторой степени электрохим. процессом. Различные металлы обладают различной коррозионной стойкостью в продуктах окисления. Установлено также, что в указанных условиях склонность Cu и In к коррозии меньше, чем Pb. Каталитич. действие Cu на окисляемость масел больше, чем других исследованных металлов и сплава. Введение в масло некоторых антикоррозионных присадок, особенно присадки АзНИИ-ЦИАТИМ-1, не только уменьшает коррозию металлов но и понижает их каталитич. действие на окисляемость масел. Ф. Сломянская

4953. **О механизме коррозии металлов под тонкими слоями электролитов. Розенфельд И. Л., Павлуцкая Т. И.,** Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 2, 328—339 (рез. англ.)

Изучены распределение потенциалов на поверхности короткозамкнутых моделей коррозионных пар Cu—Fe и Cu—Zn и сила тока в случае разделенных электродов, расположенных в одной плоскости под пленкой 0,1 н. NaCl. Толщина последней составляла 70 и 165 μ; для сравнения измерения проводились и в объеме того же электролита. В результате проведенных исследований, а также изучения зависимости силы тока коррозионных пар от площади катода и анода отмечается, что коррозионный ток пары Cu—Fe или Cu—Zn над тонкими пленками р-ра NaCl определяется лишь скоростью катодного процесса. На основании этого авторы приходят к выводу, что при малых размерах реальных микропар (если даже электропроводность тонких пленок очень мала) процесс коррозии протекает с катодным ограничением, обусловленным замедленной диффузией O_2, между тем, как роль омич. фактора остается незначительной. В очень тонких пленках электролита можно ожидать некоторое повышение доли анодного поляризационного сопротивления, одновременно более отчетливо проявляет-

ся неравномерный характер коррозии анода, локализованной в узкой зоне возле его границы.

А. Шаталов

4954. **Коррозия технических материалов микроорганизмами.** Ниссен (Mikroorganismers angreb på tekniske materialer. Nissen T. Vincents), Ingeniøren, 1956, 65, № 10, 222—228 (датск.)

Обзор. Библ. 7 назв. К. Герцфельд

4955. **Влияние способа обработки поверхности металлов и сплавов на их коррозионную стойкость.** Мровец, Вербер (Wpływ rodzaju obróbki powierzchni metali i stopów na ich odporność na korozję. Mrowec Stanisław Werber Teodor), Hutnik (Polska), 1957, 24, № 4, 142—147 (польск.)

Критический обзор работ последних лет, посвященных вопросам зависимости между способом обработки поверхности и коррозионной стойкостью металлов и сплавов. Влияние способа обработки на скорость коррозии и характер процессов образования окалины отмечается особенно в случае сплавов. Указывается, что подвести теоретич. базу под это явление в настоящее время не представляется возможным. Библ. 15 назв. В. Левинсон

4956. **Влияние состава растворителя на коррозию металла в растворах.** Кирков, Цумбелич-Гиова, Константинова-Таскова (Uticaj sastava rastvarača na koroziju metala u rastvorima. Kirkov Panče, Cumbelić-Giova Nada, Konstantinova-Taskova Divna), Zašt. mater., 1957, 5, № 4, 135—137 (сербо-хорв.)

Путем измерения тока, получаемого в гальванич. элементе $Zn|H_2O$ + 1,4-диоксан (I) + HCl 0,1 M|Pt при различных конц-иях I в электролите, установлена зависимость скорости растворения Zn от конц-ии I. При конц-ии I $<$ 10% ток остается постоянным, он падает до минимума при увеличении конц-ии I до 20%; при дальнейшем увеличении конц-ии ток растет, достигая конечного значения при содержании I в смеси 40—50%. Авторы считают, что на процесс коррозии в р-рах влияет не pH р-ра, а структура р-рителя.

В. Левинсон

4957. **Исследование влияния масштабного фактора при гальванической коррозии.** Уэйбер (Study of a size effect in galvanic corrosion. Waber James T.), Corrosion, 1957, 13, № 2, 25—32 (англ.)

4958. **Электрохимические процессы при коррозии под напряжением.** Геришер (Elektrochemische Vorgänge bei der Spannungskorrosion. Gerischer H), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 7, 394—401 (нем.; рез. англ., франц.)

Доклад по вопросам коррозии под напряжением цветных сплавов на конференции, состоявшейся во Франкфурте на Майне в феврале 1957 г. Исследования, проведенные на Cu-Au-сплаве, показали, что коррозия под напряжением (КПН), наблюдающаяся у различных сплавов, обусловливается поведением сплавов при пластич. деформации (ПД) и связанными с ПД электрохим. процессами. Роль ПД заключается в том, что она вызывает локализацию процесса коррозии вследствие увеличения активности атомов сплава, расположенных по границам зерен и плоскостям скольжения, а также разрыва окисных пленок. Указывается, что КПН наблюдается только у тех сплавов, на поверхности которых образуются защитные пленки.

М. Кристаль

4959. **К вопросу о межкристаллитной коррозии и коррозии под напряжением гомогенных твердых растворов медь-золото и медь-цинк и способных к распаду твердых растворов алюминий-цинк-магний. Часть II.** Клатте (Zum Problem der interkristallinen- und der Spannungskorrosion an den homogenen Kupfer-Gold- und Kupfer-Zink- und an ausscheidungsfähigen Aluminium-Zink-Magnesium-Mischkristallen. Teil 2. Klatte Heinrich), Werkstoffe und Korrosion, 1956, 7, № 12, 708—716 (нем.; рез. англ. франц.)

Приведены результаты исследования влияния добавок Cr и различных видов термообработки на коррозионное растрескивание (КР) в условиях коррозии под напряжением сплава системы Al—Zn—Mg в 3%-ном р-ре NaCl с добавкой H_2O_2. Испытания проводились на разрывных образцах при постоянной нагрузке и напряжениях от 30 до 90% от предела текучести на спец. установке. Изучено влияние на КР указанного сплава т-ры отпуска в интервале т-р от 20 до 250° при выдержке 4 часа, выдерживания при комнатной т-ре в период между гомогенизацией и последующей термообработкой, ступенчатой закалки. Установлено, что при определенных условиях термообработки, особенно в сплавах, не содержащих Cr, наблюдается выделение второй фазы в активном состоянии по границам зерен и возникновение склонности сплава к КР. Наиболее эффективно проведение гомогенизации при т-рах не ниже 450° и отпуска при 100—120°. Отмечается положительное влияние выдержки сплава при комнатной т-ре в течение нескольких дней в период между гомогенизацией его и последующей термообработкой. Выдержка при комнатной т-ре дает возможность выделившейся из сплава второй фазе перейти в такое состояние, что после последующей термообработки она теряет склонность к КР. Часть I см. РЖХим, 1957, 53425 М. Кристаль

4960. **Применение магния для защиты стали от коррозии.** Эстбю (Magnenium mot rust. Østby J. B.), Norsk hydro, 1957, 17, № 2, 14—15 (норв.)

Описание Mg-анодов фирмы Norsk Hydro.

К. Герцфельд

4961. **Коррозионная стойкость титана.** Эшман (Corrosion resistance of titanium. Eshman Andrew N.), Prod. Engng, 1956, 27, № 6, 187—189 (англ.)

Рассмотрено поведение Ti в различных коррозионных условиях, при различной конц-ии и т-ре среды. Приведены сравнительные данные по коррозии Ti и нержавеющей стали 18/8 и Al. Я. Лапин

4962. **Применение титана как коррозионно-стойкого металла в морском деле.** Стаф, Пиплс (Titanium. An answer to corrosion problems. Stough D. W., Peoples R. S.), Ship and Boat Builder, 1957, 10, № 5, 164—166 (англ.)

Обзорная статья о возможностях использования Ti в судостроении рассматривает механич. технологич. и сварочные свойства Ti и его сплавов, а также их коррозионную и эрозионную стойкость в морских воде и атмосфере. Пассивация Ci дает бо́льший эффект, чем пассивация нержавеющей стали. Указываются области применения Ti в морском флоте США. И. Левин

4963. **Коррозия никеля в перекачиваемом расплавленном едком натре.** Миллер, Саймонс (Sodium hydroxide pump loops. Miller N. E., Simons E. M.), Chem. Engng Progr. Sympos. Series, 1956, 52, № 19, 113—116 (англ.)

Исследовано влияние т-ры в интервалах 480—815°, перепада т-р от 28 до 111° и скорости движения электролита (при скоростях от 2,1 до 5,4 *м/сек*) на коррозию Ni в расплавленном NaOH в атмосфере H_2. Скорость коррозии определялась по времени до закупорки участка трубки, находившегося при более низкой т-ре. Установлено, что увеличение скорости движения электролита в 2 раза приводит к сокращению времени до закупорки примерно на 25%. При т-рах $>$565° с нормальным перепадом т-р $\sim$ 55° перенос Ni от горячих к холодным участкам происходит настолько быстро, что срок службы Ni-аппаратуры в таких условиях слишком мал. Можно полагать, что при более низких т-рах и при умеренном перепаде т-р в случае

применения расплавленного NaOH в качестве хладагента срок службы Ni-аппаратуры будет исчисляться несколькими годами. И. Левин

4964. Коррозия металлов в зданиях. Хадсон, Уэрмуэлл (Corrosion of metals in buildings. Hudson J. C., Wormwell F.), Chemistry and Industry, 1957, № 32, 1078—1089 (англ.)

Рассмотрено ~ 40 примеров коррозии металлов различных деталей строительных конструкций. Приведен анализ причин коррозии и указаны необходимые меры для предотвращения ее в каждом отдельном случае. Ю. Аронсон

4965. Три случая применения никеля в производствах бумаги, бензина и удобрений.—(Paper, Gasoline and fertilizer — three cases for nickel.—), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 4, 75A—76A (англ.)

Указывается, что применение монель-металла вместо бронзы для изготовления валов бумажной машины дало хорошие результаты. Эффективно применяется Ni при произ-ве трикрезилфосфата — пластификатора для смол и бензинов. Применение сплава инконель (Ni-Cr-Fe) для труб холодильников в произ-ве $(NH_4)_2SO_4$ также дало очень хорошие результаты. Трубы из инконеля выдержали 12 месяцев эксплуатации, тогда как Cu- и Al-трубы выходили из строя через 6 месяцев, из нержавеющей стали 304 через 11 месяцев. Т. Фабрикант

4966. К вопросу о коррозионной стойкости, механических свойств и микроструктуры свинца и сплавов на его основе. Ханафуса, Кавабата (鉛および鉛合金の耐酸性，機械的性質および顕微鏡組織について．花房政三，川端六郎），日本金屬學會誌, Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1957, 21, № 1, 35—39 (японск.; рез. англ.)

Проведенное исследование коррозионной стойкости, механич. свойств и микростроения Pb и сплавов Pb + + Sb, применяемых в качестве конструкционных материалов аппаратостроения, показало, что в области т-р 50—80° с повышением содержания Sb в Pb, его стойкость в H_2SO_4 увеличивается. Содержание Te и Cu в сплавах на основе Pb повышает т-ру вспышки, а Bi, Zn, Sn, Sb и Ag понижают эту т-ру. С появлением в строении сплава Pb-Sb β-фазы предел прочности катаного сплава ниже, чем у литого. Предложено объяснение, связывающее строение Pb и сплавов на его основе с т-рой вспышки. И. Левин

4967. Мощность железных дорог и коррозия. Коберн (Railroad motive power — and corrosion. Coburn S. K.), Corrosion, 1956, 12, № 4, 17—18 (англ.)

Рассматривается влияние коррозии оборудования ж. д. под действием дизельного топлива, смазочных масел, охлаждающих агентов, газотурбинного топлива на сроки эксплуатации дизель-электрич. локомотивов, появившихся в США в 1940 г. Указаны меры для уменьшения коррозии. Я. Лапин

4968. Применение высококоррозионностойких сплавов в установках. Варбург (Hochkorrosionsbeständige Legierungen in Kohlenwertstoffanlagen. Wahrburg Günter), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 3, 132—133 (нем.; рез. англ., франц.)

На примере нейтрализатора аммиачного газа, работающего при рабочем давл. 12 *атм* и т-ре 160—180°, показаны преимущества сплавов типа хастеллой перед другими сплавами и сталями. Испытание двух марок хастеллоя марки B состава (в %): C < 0,08, Ni 65, Mo 30 и марки C < 0,08, Ni 60 Mo 16, Cr 16, W 4 в паро-газовой смеси, содержащей (в%) NH_3 20, H_2S 12, CO_2 6, HCN 2, показало, что коррозионные потери для сплава марки B составляют 0,0026 *г/м² час*, а для сплава марки C 0,0014 *г/м² час*. Механич. характеристики: предел текучести $\sigma_{0,2}$ 48,3 *кг/мм²*; предел прочности при растяжении σ_B 83,5 *кг/мм²*; удлинение 56%. Для повышения коррозионной стойкости (в случае падения ее при сильном наклепе) применяется нагрев до 1210—1240° с последующим охлаждением в воде. Из хастеллой C была изготовлена и пущена в эксплуатацию в октябре 1955 г. колонна аммиачного нейтрализатора. До 1957 г. на ней не наблюдалось видимых коррозионных поражений. Р. Салем

4969. Коррозия наружных обсадных труб.— (External casing corrosion. Where is it? How bad is it?—), World Oil, 1957, 144, № 6, 210, 212, 214, 217, 218, 222 (англ.)

Результаты осмотра ряда обсадных труб в нефтеносном районе Сан Мигуэлито (Калифорния) показали, что коррозионное состояние этих труб находится в соответствии с потенциальными диаграммами. Ликвидация анодных зон на трубе может быть достигнута при помощи катодной защиты и силе тока в пределах 3—5 *а*. И. Левин

4970. Коррозионные явления в холодильниках транспортных двигателей. Бётгер (Korrosionserscheinungen an Fahrzeugkühlern. Böttger Gerhard), Kraftfahrzeugtechnik, 1956, 6, № 7, 270—271 (нем.)

Рассмотрены вопросы коррозии (К) холодильников транспортных двигателей, показано влияние на К материала холодильника, холодильной жидкости. Описано применение добавок, образующих эмульсию в воде, коррозионнозащитных масел, предотвращающих К как холодильников, так и другого оборудования, соприкасающегося с охлаждающей водой. Я. Лапин

4971. Коррозионные испытания автомашин в эксплуатационных условиях. Роу (Automotive industries back corrosion test program with field surveys. Rowe Leonard C.), Corrosion, 1957, 13, № 4, 17—18 (англ.)

Для получения наиболее полных данных о коррозионном поведении различных деталей автомашин и различных защитных покрытий в эксплуатационных условиях производится ежегодное обследование тысяч автомашин. Обработка результатов обследования дает возможность быстро оценить применяемые защитные покрытия. Эти данные позволяют также выявить соответствие между результатами ускоренных испытаний и результатами эксплуатации. И. Левин

4972. Коррозионноустойчивая разделительная колонна из монель-металла для экстракции меркаптана. Андерс (Eine korrosionsbeständige Abscheidesäule aus Monel zur Extraktion von Mercaptan. Anders Heinz), Werkstoffe und Korrosion, 1956, 7, № 7, 390—391 (нем.; рез англ., франц.)

Сообщается об изготовлении ректификационной колонны для регенерации меркаптана из р-ров, содержащих NaOH, метанол и меркаптан. Монель-металл в качестве материала оказался наиболее целесообразным. Я. Лапин

4973. Коррозия металлов в авиации. Тейт (Corrosion: its implications in aircraft. Tate Reginald), Chemistry and Industry, 1957, № 17, 506—508 (англ.)

Рассматриваются причины коррозии обшивки и внутрених деталей самолетов, а также авиационных двигателей. Помимо известных методов борьбы с коррозией в авиации, указывается также на способ борьбы со щелевой коррозией путем замазки щелей между соприкасающимися поверхностями спец. составом на основе каучука. Весьма эффективными для защиты обшивки самолетов являются эпоксидные смолы. Указывается, что в борьбе с коррозией высокотемпературных сплавов, применяемых в поршневых и турбинных двигателях, используются эмалевые покрытия толщиной 0,02—0,08 *мм*. Приводятся некоторые подробности нанесения таких покрытий. Высказывается мнение, что при условии применения эмалевых покрытий жаровые трубы могут изготовляться из нержа-

веющих сталей, взамен дорогостоящих сплавов на основе Ni. Приводится пример, когда жидкость, применяющаяся для промывки деталей и содержащая хлорпроизводные углеводородов, послужила причиной коррозии коленчатого вала. И. Левин

4974. **Борьба против коррозии на нефтеперерабатывающих заводах.** Нортуп (Refiners move in on corrosion. Northup M. S.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 9, 108—109 (англ.)

Общие принципы организации борьбы с коррозией. В. Левинсон

4975. **Коррозия холодильников на нефтеперегонных заводах.** Прийё (Corrosion de l'équipement de refroidissement en raffinerie. Prillieux Marcel), Corros. et anticorros., 1957, 5, № 4, 128—130 (франц.)

На нефтеперегонных з-дах наблюдается разрушение конденсаторов, вызванное точечной коррозией со стороны охлаждающей воды, в связи с низким содержанием растворенного O_2 в речной воде, используемой для охлаждения. Испытания одной партии образцов в резервуаре, через который протекала вода от конденсаторов, а другой — в той же воде, предварительно аэрируемой в течение 30 дней при скорости протекания воды 0,6 *м³/час*, показали, что глубина коррозии в первом случае увеличилась на 0,07—0,09 *мм*, в то время как в аэрированной воде, содержащей 9 *мг/л* O_2, на 0,04—0,03 *мм*. Пониженная коррозия в аэрированной воде обусловливается тем, что $CaCO_3$, осаждающийся на металлич. поверхности, взаимодействует при наличии достаточного кол-ва O_2 с ионами Fe и дает защитную хорошо сцепленную комплексную пленку, состоящую из гидратированного окисла Fe и $CaCO_3$. При недостатке O_2 в случае использования загрязненной речной воды вышеуказанное комплексное соединение не образуется. Для предотвращения коррозии конденсаторов рекомендуется создание станций для аэрированной воды. Я. Матлис

4976. **Причины коррозии в скважинах с откачкой.** Менаул (What causes corrosion in pumping wells? Menaul Paul), World Oil, 1957, 144, № 1, 157—159 (англ.)

Рассмотрены общие принципы коррозии металлов. Для защиты трубопроводов от коррозии рекомендуется применение изолирующих фланцев. Указывается, что срок службы насосов, изготовленных только из стали или только из чугуна, больше, чем в случае применения деталей насоса из разнородных металлов. Для борьбы с коррозией в рассоле буровой скважины, содержащем H_2S, рассматривается применение замедлителей коррозии — формальдегида и цианамидных соединений. Добавка 0,01% диаллилового цианамида к рассолу, содержащему 0,08% H_2S, с pH 5,6 снизило коррозию в 14 раз. И. Левин

4977. **Защита внутренних поверхностей бетонных и металлических емкостей в консервной промышленности и виноделии.** Црнчевич (Unutrašnja zaštita betonskih i metalnih sudova u konzervnoj industrÿi i vinarstvu. Crnčević Vlastimir), Ambalaža, 1957, 4, № 3-4, 78—82 (сербо-хорв.)

Описаны способы антикоррозионной защиты бетонных и металлич. емкостей. Для защиты первых применяют парафин, парафино-канифольную композицию, церезин, винную к-ту, CH_3COOH, MgF_2, жидкое стекло, битумные композиции, стеклянные, керамич. и эбонитовые покрытия, а также некоторые пластмассы. Для защиты металлич. емкостей применяют стеклоэмали, лаки, краски, битумные композиции, искусств. смолы и резину. В. Левинсон

4978. **Металлические антикоррозионные покрытия стальных конструкций.** Эйнсберген (Metallische anticorrosieve deklagen voor staalconstructies. Eijnsbergen J. F. H. van), Bedrijf en techn., 1957, 12, № 279, 346—350 (гол.)

Обзор способов нанесения Zn-покрытий на поверхность стали и условий их защитного действия. К. Герцфельд

4979. **Цинковые покрытия для защиты стали.** Хорвик (Zinc coatings for protecting steel. Horvick Ernest W.), Prod. Engng, 1955, 26, № 13, 158—161 (англ.)

Общие вопросы по защите от коррозии стали при помощи Zn-покрытий. Рассматриваются электрохим. ряд напряжений, коррозия металлов в контакте, методы нанесения и области применения Zn-покрытий, их преимущества и недостатки. Приводится спецификация Американского общества испытания материалов (A.S.T.M.) на вес Zn-покрытий, наносимых на различные виды полуфабрикатов и изделий. Е. Зарецкий

4980. **Горячее цинкование. Часть VI.** Имхофф (Hot dip galvanizing is a science. Part VI. Imhoff Wallace G.), Wire and Wire Prod., 1955, 30, № 7, 787—789, 791, 817—819 (англ.)

Рассмотрены основные закономерности горячего цинкования, выдвинутые в предыдущих сообщениях. Описаны опыты по определению веса покрытия, осаждающегося на 16 ведрах емк. ≈ 13 *л* при обычных условиях цинкования. Обсуждаются свойства полученных Zn-покрытий с учетом технологич. факторов и др. Часть V см. РЖХим, 1957, 62632 Е. Зарецкий

4981. **Нанесение металлических покрытий в газообразной среде.** Ивенская Н. Д., Технол. трансп. машиностроения, 1956, № 3, 70—75

Обзор. Рассматривается химизм процесса газовой металлизации, оборудование для нанесения Ta, Nb, Mo, W и др. металлов на металлич. и неметаллич. поверхности. Обсуждаются свойства и область применения покрытий, полученных в газовой среде, включая бориды, карбиды, нитриды, силициды и окислы металлов. Дается схема установки для непрерывного покрытия ленты и проволоки из газовой фазы. Сопоставляются процессы нанесения покрытий из электролитов и газовых сред. Библ. 2 назв. Е. Зарецкий

4982. **К вопросу о влиянии пористости на скорость коррозии анодных покрытий.** Каданер Л. И., Масик А. Х., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 5, 796—799

Исследовано влияние пористости и толщины анодных покрытий по стали на скорость их коррозии (оловянного — в 1%-ном р-ре $(COOH)_2$ и цинкового — в 3%-ном р-ре NaCl). Показано, что график зависимости коррозионной стойкости от толщины покрытия имеет минумум. А. Шрейдер

4983. **Современная ванна для фосфатирования с хлоратным катализатором.** Хейнзелман (The modern chlorate — accelerated phosphating bath. Heinzelman Edward, Jr), Metal Finish., 1957, 55, № 5, 61—64 (англ.)

Фосфатная ванна с хлоратным катализатором обладает рядом преимуществ, из которых важнейшими являются: быстрота образования покрытия 30 сек. — 5 мин., возможность работы при комнатной т-ре, тонкая структура покрытия, высокое качество покрытия (отсутствие Fe), исключительно хорошая антикоррозионная стойкость и хорошие механич. свойства покрытия, а также отсутствие изменений размеров покрываемого предмета. В. Левинсон

4984. **Преимущества фосфатных покрытий при изготовлении крепежных деталей.** Гейер, Геман Advantages of phosphate coatings in fastener forming. Geyer John H., Gehman Hugh), Wire and Wire Prod., 1955, 30, № 12, 1490—1493, 1528—1532 (англ.)

Рассматривается способ нанесения цинкфосфатных покрытий (ЦП) на сталь, подвергаемую холодному

прессованию. ЦП позволяют повысить скорость и величину деформации, срок службы инструмента, улучшить состояние поверхности изделий и уменьшить число промежуточных отжигов. В результате нанесения на проволоку из стали 1010, применяемую для изготовления заклепок диам. 9—21 *мм*, кол-во заготовок, обрабатываемых на одной матрице, увеличилось со 180 500 до 647 000 шт., а при высадке спец. болтов с плоской головкой диам. ~7,5 *мм* — с 5000—8000 до 26 000 шт. Е. Зарецкий

4985. **Защита от коррозии медицинских изделий, поставляемых в страны с тропическим климатом. Федуркин В. В.,** Материалы по обмену опытом и научн. достиж. в мед. пром-сти, 1957, № 3 (22), 27—30

Рекомендуется внутренние части приборов и аппаратов при изготовлении либо хорошо герметизировать, либо максимально раскрывать, облегчая этим высыхание поверхности. Применение углеродистой стали без защитных покрытий и Al-сплавов без дополнительной обработки недопустимо. Cr-Ni и Cr-нержавеющие стали после полирования и бронзы не требуют дополнительной защиты. Zn- и Mg-сплавы применять не допускается, так как они быстро корродируют и не могут быть надежно защищены от коррозии. Zn-(толщиной 15—45 μ) и Cd-(толщиной 8—15 μ) покрытия устойчивы лишь при условии их хроматирования 2 мин. при 20° в р-ре 200 *г/л* $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ + 50 *г/л* $KCr(SO_4)_2 \cdot 18H_2O$ с последующими промывкой и 15-минутным кипячением в 10%-ном р-ре $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$. Трехслойное защитно-декоративное покрытие должно иметь общую толщину 30—45 μ (Cu 20—30 μ, Ni 10—15 μ, Cr 0,5 μ). Крепеж после закручивания лакируется. Мелкий крепеж и пружины изготовляются из нержавеющих сталей и бронзы. Съемный крепеж защищается трехслойным покрытием. Для защиты от эрозии и истирания рекомендуется износостойкое хромирование. При морских перевозках консервация дорогостоящих деталей осуществляется герметизацией в металлич. ящики с силикагелем, а также нанесением толстого слоя жировой смазки. А. Шрейдер

4986. **Влияние содержания серы на коррозионные свойства шлаковой ваты. Швите, Жагар, Диккенс, Кёниг** (Über den Einfluß des Schwefelgehaltes der Hüttenwolle auf ihr Korrosionsverhalten. Schwiete Hans Ernst, Zagar Ludwig, Dickens Peter, König Paul), Arch Eisenhüttenwesen, 1957, 28, № 4, 187—194 (нем.)

Проводилось исследование влияния изоляционной сульфидсодержащей шлаковой ваты (ШВ) на коррозию Fe-материалов (томасовская сталь, мартеновская сталь) в атмосферных условиях, в горячем водяном паре, во влажном воздухе. Образцы из листового Fe-материала упаковывались в спец. ящики с отверстиями, наполненными ШВ, и помещались в соответствующую атмосферу. После выдержки в течение 9 месяцев определялись коррозионные потери. Рассматривалось влияние физ.-хим. свойств ШВ (гигроскопичность, проницаемость) на коррозию. Установлено, что выщелачиваемые из ШВ сульфиды, вопреки ранним работам Эванса, не действуют заметным образом на ход коррозионных процессов. Л. Андреев

4987. **Новое норвежское неорганическое покрытие. Линдси** (New inorganic surface coating from Norway. Lindsey P. B.), Corros. Technol., 1957, 4, № 6, 197 (англ.)

Применяемое в Норвегии новое покрытие «Активитт», защищающее от коррозии железо, сталь и бетон и обладающее хорошей адгезией, изготовляется путем смешивания измельченного минерала с цементом. Смесь увлажняют водой из расчета 0,45 ч. воды на 1 ч. порошка, после чего полученную смесь, имеющую консистенцию масляной краски, выдерживают в течение 15 мин. Покрытие наносят не позднее, чем через час на предварительно очищ. поверхность от краски, масла и смазки; некоторая влажность стали улучшает качество покрытия. Расход порошка составляет 1,085 *кг/м²*. Стальная пластина с нанесенным покрытием выдержала 200 циклов смены т-ры от —30 до 130°, причем не наблюдались ни вздутия, ни трещины. Покрытие выдерживает напряжение 1500 *в*. Особенно широкое применение находит покрытие в судостроении. В. Левинсон

4988. **Коррозия бетона. Снек** (Korrosion av betong. Sneck Tenho), Nord. betong, 1957, 1, № 2, 117—127 (шведск.; рез. англ.)

Установлено, что коррозия бетона (Б) зависит от свойств затвердевшего цемента, качества Б и агрессивности среды. Рассмотрено влияние на коррозию CO_2 и SO_2 в атмосферном воздухе, pH и агрессивных примесей в воде, гуминовых в-в, солей Mg, сульфатов и сульфидов в почве. Подробно рассмотрено явление подземной коррозии Б. В. Левинсон

4989. **Защита бетонных конструкций. Кормак** (The protection of structural concrete. Cormac P. B.), Corros. Prevent. and Control, 1957, 4, № 3, 82 (англ.)

Описаны способы защиты бетонных конструкций от коррозии покрытиями из пластмасс. Из синтетич. смол, дающих хорошие защитные покрытия по бетону и цементу, наибольший интерес представляют эпоксидные смолы, отверждающиеся в присутствии аминов как катализаторов. Для получения сплошного хорошо сцепляющегося с поверхностью покрытия применяется система, состоящая 1) из грунтовочного и шпатлевочного слоя из спец. замазки на основе смеси натурального латекса с гидравлич. цементом, наносимого толщиной ⩽ 4,8 *мм*; эта предварительная шпатлевка закрывает все неровности и поры и создает гладкую ровную поверхность и 2) верхнего слоя химически стойкой эпоксидной смолы, хорошо связывающейся с грунтовочным слоем. Эти покрытия особенно пригодны для защиты хранилищ в пищевой пром-сти, так как они не загрязняют продуктов. Эти покрытия пригодны также для защиты бетонных конструкций от кислотных паров. Т. Фабрикант

4990. **Коррозия металлических деталей железобетонных сооружений. Валлини** (Corrosioni di membrature metalliche ferrose immerse nel calcestruzzo di cemento. Vallini Alfredo), Energia elettr., 1956, 33, № 5, 535—538 (итал.)

4991. **Влияние пенькового сердечника в стальных тросах на коррозию проволок. Фишер, Бове, Перре** (Einfluss der Hanfseele in Stahldrahtseilen auf die Korrosion der Drähte. Fischer E., Bovet O., Perret J.), Schweiz. Bauzeitung, 1956, 74, № 45, 688—692 (нем.)

Приведены результаты коррозионных исследований стальных тросов с пеньковым сердечником. Рассмотрены вопросы контакта сердечника со сталью, влияние смазочных средств, содержания хлоридов в пеньке. Я. Лапин

4992. **Применение покрытий на основе эпоксидных смол для защиты от коррозии на нефтеперерабатывающих заводах. Франсис** (The use of epoxide resin based coatings for corrosion prevention in a chemical refinery. Francis J. L.), Corros. Prevent. and Control, 1957, 4, № 3, 74—75 (англ.)

Отмечается, что покрытия (П) на основе эпоксидных смол (ЭС) обладают хорошими защитными свойствами против нефтяных продуктов, к-т и щелочей. Имеется опыт применения этих П для баков, содержащих продукты переработки каменноугольной смолы, сырую и очищ. нефть, а также для хранения к-т и щелочей, в частности конц. H_2SO_4 и крепких р-ров NaOH. П наносятся по слою праймера «анотект» на основе ЭС, пиг-

монтированной металлич. Zn с последующим нанесением слоя эмали «флексакот» на основе отверждающейся на холоду ЭС. Праймер «анотект» можно наносить по легкому слою ржавчины. Кроме того, он образует идеальную поверхность для последующего нанесения эмали на основе смолы «эпикот».
Т. Фабрикант

4993. **Некоторые экономичные конструкционные материалы для защиты от коррозионно-агрессивных газов и паров.**— (Some economic materials of construction for corrosive fume handling.—), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 4, A61—A62 (англ.)

Указывается, что некоторые виды пластмасс успешно заменяют дорогостоящие материалы, применяемые для конструирования газо- и трубопроводов. В особенности расширяется область применения пластмасс со стеклянным волокном, твердого поливинилхлорида и полиэтилена. Твердые пластики применяются также для изготовления вентиляторов. В произ-ве фосфатных удобрений, для газов, содержащих пары HF при т-ре >121°, для баков с рассолом KCl, насыщ. хлором, с pH 2,5—5,5. Эти баки покрывали слоистым пластиком на основе эпоксидных смол и стеклянного волокна. В травильных цехах трубы для р-ров изготовляют из наполненных стеклянным волокном полиэфирных смол.
Т. Фабрикант

4994. **Защитные покрытия на основе битумов. Меррей** (Bituminous-based protective coatings. Murray W.), Corros. Technol., 1957, 4, № 6, 202—203 (англ.)

Общие свойства светлого битумного покрытия Ритопластик, в состав которого входят 4 компонента: битум и 3 вида синтетич. смол, 2 из которых пентаалкиды. Покрытие отличается хорошей адгезией и на 50% превышает требования, предъявляемые стандартом к битуминозным материалам.
В. Левинсон

4995. **Покрытие днищ баков для сырой нефти. Картер** (Coatings for crude oil tank bottoms. Carter R. M.), Corrosion, 1957, 13, № 4, 62—68 (англ.)

Для покрытия днищ нефтяных хранилищ рекомендуются композиция каменноугольной и эпоксидной смол и эмали из каменноугольной смолы. Первая обладает хорошим внешним видом, не изменяющимся при длительной эксплуатации, и прекрасной адгезией и эластичностью. Толщина покрытия 0,2—0,25 *мм*. Это покрытие не разрушается при большом содержании ароматики в сырой нефти или смеси сырой нефти с газовым бензином из газа нефтяных скважин. При обычном составе нефти могут применяться оба вида покрытий. Эмали из каменноугольной горячей смолы наносятся слоем толщиной 4,7—9,5 *мм*. Усиление эмалевых покрытий может быть произведено введением стеклянной ткани. При необходимости нанесения покрытия зимой, при низкой т-ре, удобнее пользоваться горячей каменноугольной смолой.
Т. Фабрикант

4996. **Покрытия на органической основе. Мей, Смит, Сноу, Ньюком, Мьюрхед, Каулард, Уэбб, Шарп** (Organic finishing. May W. D., Smith N. D. P., Snow C. I., Newcomb A. L., Muirhead J., Cowlard T., Webb J., Sharpe E. E. V.), Electroplat. and Metal Finish., 1957, 10, № 5, 143—149 (англ.)

Обзор докладов о методах определения адгезии и о способах нанесения органич. покрытий распылением. Принципы определения адгезии основаны на отрыве покрытия от поверхности, срезе слоя покрытия и отрыве покрытия в результате ускорения движения и вращения. В докладах о нанесении покрытия методом распыления приводится описание способа безвоздушного, автоматич. и горячего напыления. В первом методе распыляющим агентом является р-ритель. Краска нагревается до т-ры, при которой давление паров р-рителя превышает атмосферное. При внезапном снижении давления р-ритель быстро испаряется, захватывая с собой частицы смолы. Приводится краткое описание 5 типов автоматич. распыляющих краску аппаратов. Отмечаются преимущества метода горячего напыления. При аэрозольном распылении распыляющим агентом является газ. При этом методе важным фактором является соотношение составляющих частей краски. Приводятся основные принципы составления рецептур для аэрозольного распыления.
Т. Фабрикант

4997. **Лаковая антикоррозионная защита металлических сосудов в пищевой промышленности. Обрехт** (Oblaganje lakom kao zaštita od korozije kod metalnih tankova u prehranbenoj industriji. Obrecht Max), Ambalaža, 1957, 4, № 3-4, 62—70 (сербохорв.)

Описан механизм защитного действия различных лаков на органич. основе и техника их применения.
В. Левинсон

4998. **Применение свинцового сурика в качестве пигмента для защиты против ржавления. Бальби** (Il minio di piombo come pigmento antiruggine. Balbi Giorgio), Pitture e vernici, 1956, 12, № 5, 331—333 (итал.)

4999. **Структура красок, защищающих от ржавления. Цвицкий** (Der Aufbau von Rostschutzanstrichen. Zwicky H.), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 7, 165 (нем.)

Краткий обзор о коррозии металлов и защите от нее стальных конструкций красками. Отмечаются высокие защитные свойства в атмосферных условиях красок, содержащих Zn-пыль. Толщина покрытий должна быть ⩽ 80 μ.
Е. Зарецкий

5000. **Влияние степени окисления и предварительной подготовки поверхности на срок службы лакокрасочного покрытия. Трегард** (Influence, sur la durée de la peinture, du pré-traitement et du degré d'oxydation de la surfase avant peinture. Trägardh Kurt Fr.), Corros. et anticorros., 1957, 5, № 6, 169—173. Discuss., 173 (франц.)

Приводится и иллюстрируется фотоснимками принятая в Швеции и США шкала, характеризующая антикоррозионные защитные свойства лакокрасочных покрытий в атмосферных условиях: балл 10 соответствует совершенно не разрушенной и не изменившей окраски поверхности изделия, балл 5 — поверхности, частично покрытой ржавчиной и изменившей свою окраску под действием продуктов коррозии, балл 1 — полностью покрытой ржавчиной. Технико-экономич. данные позволяют считать наиболее целесообразным производить повторную окраску, когда состояние покрытия будет характеризоваться баллом 5: для установок электропередачи в Швеции это обычно соответствует сроку службы 20 лет (Al-краска + 1—2-слоя краски с пигментом Fe_2O_3 и примесью слюды). Эффективность покрытия для стальных конструкций становится более продолжительной при пескоструйной подготовке покрываемой поверхности.
А. Шрейдер

5001. **Окрашивание поверхности магниевых сплавов. Хиггинс** (The painting of magnesium alloy surfaces. Higgins W. F.), Paint Manufact., 1956, 26, № 6, 204—205 (англ.)

Описаны способы окраски поверхности Mg-сплавов, обеспечивающие хорошее качество покрытий, и их антикоррозионное действие.
Я. Лапин

5002. **Предохранительная окраска стальных конструкций. Чалмерс** (Steelworks' maintenance painting. Chalmers W. J.), Corros. Technol., 1957, 4, № 6, 195—197 (англ.)

Наилучшей очисткой стальных конструкций является огневая. Окраска должна производится непосредственно за очисткой. Основным условием при подборе

краски для грунтовки является быстрая высыхаемость. Поэтому наиболее подходящим для этих условий антикоррозионным праймером является быстросохнущая краска с большим содержанием Zn, высыхающая приблизительно за 30 мин. и дающая пленку толщиной 0,05—0,063 *мм* с содержанием металлич. Zn 95%. Значительное применение находит также изготовленный по спец. рецептуре праймер на основе синтетич. смолы, пигментированной красной окисью железа — хроматом цинка. Для верхних слоев хорошие результаты при некоторых условиях дают краски на льняном масле с графитом. Они очень эластичны и водостойки, но медленно высыхают. Т. Фабрикант

5003. Защитная окраска стальных конструкций. Кингкам (The protective painting of structural steel. Kingcome J. C.), Corros. Prevent. and Control, 1957, 4, № 6, 65—66 (англ.)

Критический разбор книги английских авторов Фэнка и Гудсон о защитной окраске стальных конструкций. Т. Фабрикант

5004. Защитные покрытия из окисленного асфальтового битума для стальных и чугунных труб.— (Prescrizione per i rivestimenti protettivi di bitume asfaltico ossidato per tubazioni di acciaio e di ghisa aventi diametro uguale o superiore a 75 mm.—), Ingegneria sanit., 1957, 5, № 2, 52—65 (итал.)

5005. Защитные покрытия против коррозии и их выбор в практике. Орловский (Les revêtements de protection contre la rouille et leur choix dans la pratique. Orlowski P.), Métallurgie et constr. méc., 1956, 88, № 12, 1027, 1028, 1031, 1033 (франц.; рез. англ.)

5006. Летучие замедлители коррозии. Синодзаки (氣化性防錆劑·篠崎市郎), 計測, Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1957, 7, № 4, 215—219 (японск.)

5007. Применение замедлителей коррозии типа органических аминов в холодильной промышленности. I. Изучение антикоррозионного действия замедлителя типа амина в охлаждающих растворах. Комацу (冷凍工業における有機アミン系インヒビターの應用. 第1報. インヒビターによる冷凍ブラインの腐食防止. 小松秀生), 防蝕技術, Босёку гидзюцу, Corros. Engng, 1957, 6, № 1, 35—39 (японск.; рез. англ.)

Исследование эффективности (Э) замедлителя коррозии (ЗК) типа органич. амина, вводимого в водопроводную воду и охлаждающий рассол, показало, что добавка 0,05% ЗК вызывает как при комнатной т-ре, так и при 70° постепенное падение его Э; при ежедневной добавке к этому р-ру еще 0,0005—0,001% ЗК торможение процесса 60—70%. Изменение способа введения ЗК почти не сказывается на Э. Такое действие ЗК автор объясняет постепенным разрушением защитной окисной пленки. При проведении исследований для лучшего распределения ЗК в рассоле применялись поверхностноактивные в-ва неионного типа, кол-во которых заметно влияло на результаты исследований. В. Левинсон

5008. Скорость реакции между железом и разбавленной уксусной кислотой при 40°. Часть II. Гарднер, Фейген, Гибсон, Холл (Reaction velocity in the system iron: dilute acetic acid at 40° C. Part II. Gardner George S., Faigen Harry L., Gibson Gregory L., Hall Wilbur S.), J. Franklin Inst., 1956, 262, № 6, 469—478 (англ.)

При оценке замедлителей коррозии (ЗК) железа в CH_3COOH определялась поверхность железа, закрывавшаяся ЗК. Предлагается применение этого показателя как критерия эффективности ЗК. Отмечено, что в отсутствие ЗК наличие в коррозионной среде масляной фазы привело к ускорению коррозии в 3—4 раза. В присутствии ЗК наличие масляной фазы приводило к дополнительному снижению скорости коррозии. Рассматриваются возможные причины такого влияния масляной фазы. Часть I см. РЖХим 1957, 65200 И. Левин

5009. Исследование газообразных замедлителей коррозии. Часть III. Предотвращение коррозии черных металлов. Оделл, Лайт (A study of volatile rust inhibitors. Part 3. Rust prevention of ferrous metals. Odell Malcolm J., Light Donald), Industr. Packag., 1956, 2, № 3, 34—36 (англ.)

Описываются свойства применяемого в упаковочных материалах парообразного замедлителя коррозии (ЗК). Изучена токсичность ЗК и влияние его на здоровье человека. Описываемый парообразный ЗК в отличие от других является безвредным, не обладает неприятным запахом. ЗК не гигроскопичен. Недостатком применяемого ЗК является необходимость очистки от него упаковываемых деталей, имеющих высокую точность и степень обработки (оптич. инструменты с линзами, части рефрижираторных моторов и т. д.). Часть II см. РЖХим, 1957, 59722 Г. Вашин

5010. Защита от коррозии замедлителями коррозии. Аудеман (Corrosiebestrijding door middel van inhibitoren. Oudeman M.), Metalen, 1956, 11, № 14, 304—309 (гол.)

Обзор. Библ. 13 назв. К. Герцфельд

5011. Катодная защита трубопроводов от коррозии. Лоу (Cathodic corrosion control of pipelines. Lowe R. A.), Petrol. Times, 1957, 61, № 1559, 411—413 (англ.)

Основные принципы катодной защиты. Естественный потенциал стальных трубопроводов, лежащих в почве, находится в пределах от —0,4 до —0,75 *в* по медносульфатному электроду. При катодной защите необходимо постоянно поддерживать определенный защитный потенциал на защищаемой поверхности металла. Критерием полной катодной защиты является или сдвиг естественного потенциала на 300 *мв* в отрицательную сторону или достижение потенциала —0,85 *в* по медносульфатному электроду. При небольшом токе более удобны и экономичны системы с гальванич. анодами, а при больших токах — системы катодной защиты с наложенным током. Mg-аноды выгодно устанавливать при расчете длительности защиты > 10 лет ввиду их быстрого саморазрушения. Zn-аноды могут работать > 40 лет. Рассматриваются выгоды и недостатки применения Mg- и Zn-анодов. При системах с наложенным током наиболее обычны системы с выпрямителем и заземлением из графитовых анодов, установленных в засыпке из коксовой мелочи. В. Притула

5012. Антикоррозионное действие цинковых протекторов, применяемых в судостроении. Юхневич (Badania antykorozyjnego działania protektorów cynkowych stosowanych w naszym okrętownictwie. Juchniewicz Romuald), Budown. okręt., 1957, 2, № 5, 117—122

Исследование эффективности применяемых в судостроении Zn-анодных протекторов (П) из 98,7%-ного Zn показало, что радиус действия таких П не превышает 20 *см*. П очень быстро покрывается слоем продуктов коррозии. Для улучшения действия П рекомендуется изготавливать их из рафинированного Zn, Mg или сплавов Zn-Mg-Al. Для обеспечения электрич. контакта П с корпусом судна предлагается конструкция П, состоящего из стального стержня, при помощи которого можно приварить П к корпусу. В. Левинсон

5013. Катодная защита морских судов. Таллох (Cathodic protection of shipping. Tulloch D. S.), Corros. Prevent. and Control, 1957, 4, № 6, 51—[illegible] (англ.)

Для защиты стальных конструкций от коррозии в морской воде применяются различные системы катодной защиты. Защитный ток на всей подводной поверхности должен иметь плотность ~ 26,9 *ма/м²*. Это значение необходимо для сдвига потенциала стали от естественного потенциала коррозии, равного от —0,5 до —0,6 *в*, до защитного в —0,85 или —0,90 *в* при измерениях по медно-сульфатному электроду сравнения. При катодной защите внутренних поверхностей танкеров, однако, необходима защитная плотность тока в 107,5 *ма/м²* из-за отсутствия защитных покрытий и периодичности действия защиты. До последнего времени для защиты судов применяли по большей части гальванич. аноды. Однако новые системы защиты с буксируемым анодом позволяют также применять системы с наложенным током. В. Притула

5014. **Применение магния для борьбы с коррозией [при катодной защите]. Эстбю** (Magnesium mot rust. Østby J. B.), Arbeidsled. og tekn., 1957, 6, № 4, 56—57 (норв.)

5015. **Танкеры и катодная защита. Хаббард** (The tanker and cathodic protection. Hubbard A. W.), World Petrol., 1957, 28, № 4, 46—47, 73 (англ.)

Рассматриваются вопросы катодной защиты танкеров. Указывается, что наиболее широко применяется 3-ступенчатая система защиты, называемая Гуардиан. Эта система применяет главные аноды и два вида дополнительных. Последние способствуют быстрому созданию на поверхности, подлежащей защите, известкового слоя. Первый вид дополнительных анодов представляет собой пучок тонких полосок Mg, которые создают на поверхности металла высокую плотность тока, способствуя быстрому образованию известковой пленки. Так как имеет место быстрое разрушение таких анодов, плотность тока поддерживается дисковыми Mg-анодами, подвешиваемыми гирляндами в танке. Когда разрушаются и эти аноды, дальнейшую длительную защиту осуществляют главные Mg-аноды, изготовленные в виде полусферы. При осуществлении защиты очень важно подобрать нужную плотность защитного тока, так как слишком большой ток создает пористую пленку, имеющую небольшую ценность для защиты. При помощи катодной защиты может быть защищен и корпус судна ниже ватерлинии. Здесь предпочтительней также применение Mg-анодов. Они должны быть равномерно распределены по корпусу с несколько большей плотностью у кормы. Действие такой системы обычно продолжается 1,5—2 года. В. Притула

5016. **Инженеры-коррозионисты и их участие в экономическом расчете проекта подземных трубопроводов. Гросс** (The corrosion engineer and his contribution to an economic underground pipeline project. Gross Anthony), Corros. Prevent. and Control., 1957, 1, № 2, 37—43 (англ.)

Краткое описание техники защиты подземных трубопроводов от коррозии. Описаны: 1) основы коррозии, протекающей во влажных условиях; 2) электрохим. защита, ее основные положения и условия применения; 3) защитные покрытия, их развитие и условия применения; 4) полевые работы по нанесению защитных покрытий и выполнению катодной защиты; 5) необходимый объем наладочных работ по катодной защите. Рассматривается координация работ инженера-коррозиониста с другими инженерами, выполняющими работы по проектированию подземных трубопроводов. В. Притула

5017. **Электрохимические методы испытаний оловянных покрытий и окисных пленок на белой жести. Кац** (Elektrochemische Prüfung der Zinn- und Passivierungsschichten auf Weißblech. Katz Walter), Stahl und Eisen, 1956, 76, № 25, 1672-1678 (нем.)

Описан электрохим. метод определения толщины Sn-покрытия на белой жести. Толщина пленок определяется по изменению потенциала с течением времени при анодном их растворении. Этим методом может быть определена как толщина слоя чистого Sn, так и толщина пассивных пленок на Sn. М. Кристаль

5018. **О состоянии американских работ по определению качества гальванических покрытий на основе данных ускоренных методов испытаний на коррозию. Кутцельнигг** (Stand der amerikanischen Arbeiten über die Beurteilung galvanischer Überzüge auf Grund von Schnellkorrosionsversuchen. Kutzelnigg A.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 5, 254—256, XI (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор 24 американских ускоренных методов испытаний на коррозию, сгруппированных в 7 разделах: хранение во влажном состоянии, погружение, орошение, разбрызгивание соли, действие SO_2, действие уличной грязи, электрохим. методы. См. также РЖХим, 1956, 27824. В. Левинсон

5019. **Коррозионные испытания с помощью солевого испарителя. Ричардс** (Corrosion experience with a modern salt evaporator. Richards R. B.), Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 6, 58, 62 (англ.)

Описана конструкция нового прибора — испарителя для проведения коррозионных испытаний в солевом тумане, а также приведены результаты испытаний. Я. Лапин

5020. **Стандартные методы определения коррозионной активности нефтяных продуктов. Маллатт, Демкович, Кроппер** (The ASTM copper-strip corrosion standards. Mallatt R. C., Demkovich P. A., Cropper W. V.), ASTM Bull., 1956, № 218, 49—51 (англ.)

Американским о-вом по испытанию материалов разработан метод получения стандартных раскрашенных шкал, основанный на том, что, сравнивая окраску Cu-пластинки после испытания в нефтяном продукте с оттенками на шкале, можно определить степень коррозионной активности этого продукта в соответствии с предложенной классификацией. И. Левин

5021. **Защита поверхности легких металлов лаками. Мени-де-Полен** (Protection des surfaces de métaux légers par vernis. Comptes rendus du VIe Congrès des fabrications mécaniques. Meynis de Paulin J.-J.), Galvano, 1956, 25, № 238, 38 (франц.)

Для сохранения декоративного вида поверхности Al, подвергаемой атмосферной коррозии, применяют промывку поверхности слегка мыльной водой или очищающими смесями, содержащими смачивающие и жирные в-ва, р-рители и ланолин в комбинации с тонкими и мягкими абразивами для снятия окалины; применяются также смеси из уайт-спирита, масла земляного ореха и графита, которые слегка полируют поверхность. В менее ответственных случаях поверхность один раз в 2 месяца протирается хлопчатобумажными тампонами, пропитанными воском, и очень тонкими абразивами. Применяемое анодное окисление дает возможность сохранить поверхность Al гладкой и блестящей; применяется также и лакировка металла. Т. Фабрикант

5022. **Испытания антикоррозионных красок. Этерен-Панхёйзер** (Die praktische Prüfung von Rostschutzantrichmitteln bzw. Rostschutzanstrichen. Oeteren-Panhäuser K. A. van), Dtsch. Farben-Z., 1957, 11, № 3, 106—108 (нем.)

Для оценки степени пригодности той или иной краски предлагается метод комплексных испытаний. 1. Испытание на кислотостойкость 24 часа в H_2SO_4, $d = 1{,}21$ при 20°, промывка в течение 1 мин. сильной струей воды. Стойкая краска при этом не должна терять блеска и цвета. 2. Устойчивость по отношению

к содовому р-ру. Очищ. стальную или железную пластинку после нанесения краски и 48-часовой просушки погружают наполовину в р-р содержащий 50 г Na_2CO_3 в 1 л воды на 1 час при 50°. Краска после отмывки сильной струей воды в течение 1 мин. не должна отставать и должна сохранять первоначальный вид (блеск, цвет). 3. Испытание на влагостойкость во влажной или паровой камере с разбрызгиванием, имитирующей действие дождя, влажной морской атмосферы или тропич. условия (в опытах с переменным смачиванием). А. Шаталов

5023. Методы коррозионных испытаний. Шпиндлер (Korrosionsprüfmethoden. Spindler H.), Feingerätetechnik, 1956, 5, № 7, 290—296 (нем.)

Обзор основных методов и аппаратуры. Я. Лапин

5024. Коррозионные испытания нержавеющих сталей. Гауч (Korozijska proba za nerjaveča jekla. Gautsch Otmar), Nova proizvodnja, 1957, 8, № 3-4, 215—216 (словенск.; рез. англ., франц., нем., итал.)

Обзор основных методов. В. Левинсон

5025 К. Блуждающие токи и электрические методы защиты [металлов] от коррозии. (Теория и расчет). Стрижевский И. В., Томлянович Д. К. М., М-во коммун. х-ва РСФСР, 202 стр., илл., 7 р. 85 к.

5026 Д. Исследование одновременно защитного и антикоррозионного действия органических ингибиторов. Функе (Vergleichende Untersuchungen über die Rostschutzwirkung organischer Inhibitoren. Funke Werner. Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsch. Stuttgart, 1956, 80 S., ill.) (нем.)

5027 Д. Исследование природы коррозии стальных и угольных электродов электрических печей варки стекла. Налчаджян С. О. Автореф. дисс. канд. хим. н., Хим. ин-т АН АрмССР, Ереван, 1957

5028 П. Фосфатирование при температуре ниже 50°. Шустер, Краузе, Шварц (Sätt för framställning av fosfatöverdrag vid temperaturer under 50°C. Schuster L., Krause R., Schwarz L.) [Metallgesellschaft A.-G.]. Швед. пат. 150212, 31.05.55

Способ фосфатирования (РЖХим 1955, 33593) при т-ре < 50° (преимущественно при комнатной т-ре) характеризуется тем, что процесс фосфатирования в р-ре прерывается по крайней мере один раз, напр. при применении другого р-ра. Я. Лапин

5029 П. Способ обработки поверхности хромом. Гриффитс (Method of surface treating and extruding die with chromium. Griffiths Edward M.) [National Glass Co., Inc.]. Пат. США 2736670, 28.02.56

Патентуется способ хромирования поверхности стали с целью получения покрытия с твердостью 50 по Роквеллу, заключающийся в покрытии стали слоем Cr заранее определенной толщины; нагревании покрытой стали до 1540° в течение ~6 час. для образования слоя аустенитной хромистой стали в результате диффузии Cr в сталь; воздушном охлаждении в течение ~6 час. для стабилизации аустенитного слоя на поверхности; повторном нагреве до т-ры ~ 870° для получения мелкозернистого аустенитного слоя; охлаждении слоя для образования поверхности, устойчивой против коррозии и действия электролитов. Я. Лапин

5030 П. Кислый препарат для очистки металлов. Юргес, Шнейдер (Saures metallputzmittel. Jürges Wilhelm, Schneider Kurt) [Rheinische Schmirgel-Werke Beuel-Bonn G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 922189, 10.01.55

В состав препарата входит комплексное соединение, состоящее из соли металла и тиокарбамида или его продуктов замещения, получаемых путем алкилирования или арилирования. Предусматривается также препарат, содержащий координационное соединение тиомочевины и $AgNO_3$. Е. Зарецкий

См. также: Определение внутренних напряжений в электролитических покрытиях 3964. Исследование природы локальной пассивности методом кривых заряжения 3968, 6345. Применение пластмассы в пром-сти 6346; пластмассовые пленки 6360. Полиэтилен 6366. Краски на основе хлорокаучука — аллопрена 6486. Покрытия из пластмассы 6502. Разрушение защитных покрытий от действия плесени и бактерий 6503. Теплостойкость, старение и химическая стойкость бутилкаучука 6527. Электрохимическое осаждение металлов 5668. Напряжения в электролитических осадках 5271. Блестящее анодирование алюминия 5280. Разъедание огнеупоров во вращающихся цементных печах 5348. Новые высокостойкие огнеупоры 5349. Кислотоупорный цемент 5362. Применение стеклянных трубопроводов 5401. Способ нанесения эмалей на алюминий 5409

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

5031. Применение ионитов при анализе воды. Павлик, Мах (Použití iontoměničů v analytice vody. Pavlík M., Mach M.), Voda, 1957, 36, № 4, 105—107 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Изложены основы метода анализа с применением Н-катионитного фильтра. М. Лапшин

5032. Карбонатная жесткость и бикарбонатная щелочность. Капитальный Н. Г., Реч. транспорт, 1957, № 4, 9

Учитывая значительные расхождения между величинами карбонатной жесткости, определенной по ГОСТ и по разности между величинами жесткости воды до и после кипячения, автор считает необходимой переработку соответствующего ГОСТ. М. Лапшин

5033. Современные направления в анализе промышленных сточных вод. Мур, Эттингер (Recent trends in the analysis of industrial wastes. Moore W. Allan, Ettinger M. B.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 12, 1819—1821 (англ.)

Развитие аналитич. методов направлено по пути разработки приборов для оценки и регистрации загрязненности СВ; расширения применения биологич. методов контроля для определения пригодности СВ для рыбоводства, определения токсичности СВ для людей и животных; развития новых параметров для оценки способов использования и отвода СВ и модификации классич. методов контроля. Т. Леви

5034. О возможности определения временной жесткости и общей минерализации водопроводной воды г. Куйбышева по электропроводности. Мазанко Г. М., Уч. зап. Куйбышевск. гос. пед. ин-та, 1956, вып. 16, 155—161

Предложены эмпирически найденные ф-лы для определения солесодержания и карбонатной жесткости воды по величине электропроводности. Ф-лы пригодны для вод, характеризующихся более или менее постоянным составом. М. Жукова

5035. Масс-спектрометрическое определение летучих жидкостей в промышленных сточных водах. Хапп, Стюарт, Купер (Mass spectrometric determination of volatile solvents in industrial waste water. Happ G. P., Stewart D. W., Cooper H. C.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 1, 68—71 (англ.)

Разработаны 2 метода определения летучих органич. жидкостей в СВ. Наличие грубодисперсных примесей

не мешает определению. I. Пробу ($\sim$5 *мл*) помещают в спец. колбу, в которой под вакуумом (без доступа воздуха) летучие жидкости выделяются в газовую фазу. После установления равновесия определяют содержание летучих, ранее описанным методом (Happ G. P., Stewart D. W., Brockmyre H. E., Analyt. Chem., 1950, 22, 1224). Чувствительность определения: CH_2Cl_2 1,2-дихлорэтана и 1,2-дихлорпропана 5—25 *мг/л*; ацетона и метанола 1—2 *мг/л*. Точность определения $\pm 1\%$ (для метанола + 5—10%). II. Пробу пропускают со скоростью 500 *мл/мин.* через подогреватель, находящийся под вакуумом. Выделяющиеся пары поступают через регулируемую щель в спец. сосуд, находящийся под вакуумом и соединенный с масс-спектрометром. Равновесие наступает через $\sim$1,5 мин., после чего можно производить измерение. Чувствительность метода II для хлорпроизводных в 3—4 раза ниже, чем в методе I, для ацетона и метанола — примерно одинаковая. Для колич. определения пользуются калибровочными кривыми. Д. Васкевич

5036. **Определение концентрации сульфатов в подземной воде путем выделения их при помощи анионитного фильтра. Мидзутани** (陰イオン交換樹脂による地下水中の硫酸根の分離濃縮. 水谷義彦), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 11, 620—622 (японск.; рез. англ.)

Для ускорения анализа грунтовые воды пропускают через фильтр из Cl-эмберлита IR-4B, который сорбирует ионы SO_4^{2-}, отделяя их от Fe, Al, SiO_2 и большей части H_3PO_4. SO_4^{2-} удаляют из фильтра промывкой р-ром NH_3 и определяют в фильтрате, осаждая в виде $BaSO_4$. Метод позволяет закончить анализ за 3 часа, вместо 2 дней по старой методике. Г. Крушель

5037. **Формы нахождения железа в поверхностных водах и их аналитическое определение. Халупа** (Formy železa v povrchových vodách a jejich stanovení. Chalupa J.), Českosl. hyg., 1957, 2, № 1, 2—11 (чешск.; рез. русск.; англ.)

Основываясь на растворимости, валентности и реакционной способности, содержащееся в поверхностных водах Fe можно разбить на 27 групп. Описаны способы отбора проб поверхностных вод, хранения и определения 6 главных форм Fe: общей конц-ии; общей конц-ии растворимого; конц-ии ионогенного Fe^{3+}; конц-ии ионогенного растворенного Fe^{3+}; конц-ии растворенного Fe^{2+}; конц-ии ионогенного растворенного Fe^{2+}. Для определения Fe^{3+} применяется родановый метод, для определения Fe^{2+} — дипиридиловый. С. Яворовская

5038. **Колориметрическое определение алюминия в промышленных водах, содержащих железо. Гото** (Colorimetric determination of aluminium in industrial waters containing iron. Goto Katsumi), Chemistry and Industry, 1957, № 11, 329 (англ.)

Вредное влияние Fe^{3+} при определении Al^{3+} в кислом р-ре при помощи 8-гидроксихинолина с последующей экстракцией $CHCl_3$ может быть устранено добавкой *о*-фенантролина. К 30 *мл* исследуемой воды с конц-ией $Al^{3+} \leqslant 4$ *мг/л* добавляют 0,5 *мл* HCl (1 : 10) и 1 *мл* 10%-ного NH_2OH и нагревают. После охлаждения добавляют 3 *мл* 0,12%-ного *о*-фенантролина, 0,5 *мл* CH_3COONa (40 *г* в 100 *мл* воды), 3 *мл* 8-гидроксихинолина (2 *г* в 200 *мл* воды) и еще 2 *мл* CH_3COONa. Р-р экстрагируют 10 *мл* $CHCl_3$, экстракт промывают дистил. водой, высушивают и фотоколориметрируют при 400—420 *мμ*. Добавляемые 3 *мл* 0,12%-ного р-ра *о*-фенантролина маскируют $\sim$9 *мг/л* Fe^{3+}. Определению Al^{3+} мешают также: Zr, Mo^{6+}, V^{5+}, Sb, Bi, Cd, Ba, Co, Cu, Pb, Hg^{+}, Hg^{2+}, Sn^{2+}, Ti, U и Zn, которые, однако, в промышленных водах обычно отсутствуют. Влияние Zn выражено очень слабо. При конц-ии Zn 4 *мг/л* ошибка в определении Al^{3+} (при конц-ии 1 *мг/л*) составляет 0,04 *мг/л*. W, Ca, Mg и Cr^{3+} не взаимодействуют с 8-гидроксихинолином. О. Мартынова

5039. **Определение 4-часовой окисляемости промышленных сточных вод. Друс** (The «oxygen absorbed» test: what is it worth, particularly when applied to industrial effluents? Drews R. J.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1956, № 1, 97—100. Discuss., 100—105 (англ.)

Определение часто не дает правильных результатов. На них оказывают влияние: 1) конц-ия $KMnO_4$ после добавления всех реагентов; 2) кол-во и конц-ия к-ты; 3) кол-во испытуемой СВ; 4) т-ра определения; 5) наличие примесей, вызывающих осаждение окислов Mn. Приведены описания различных рекомендуемых способов определения. В настоящее время метод является все же наиболее пригодным (из числа оперативных) для определения конц-ии органич. примесей СВ. Ц. Роговская

5040. **Применение молекулярных мембранных фильтров для исследования питьевой воды. Томас, Вудуорд, Кейблер** (Use of molecular membranes for water potability control. Thomas Harold A., Jr, Woodward Richard L., Kabler Paul W.), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, 48, № 11, 1391—1402 (англ.)

На основании анализа эксперим. данных рекомендуется для определения титра кишечной палочки применение в санитарной практике метода мембранных фильтров как обладающего, несмотря на некоторые недостатки, большими преимуществами по сравнению с бродильным методом. Даны указания к оценке пригодности воды для питьевых целей на основе исследований, проведенных этим методом. Е. Дианова

5041. **Сравнительные определения коли-бактерий теплокровных в питьевой воде бродильным методом и методом мембранных фильтров. Ланг** (Vergleichende Trinkwasseruntersuchungen unter besonderer Berücksichtigung der sogenannten Warmblüter-Colibakterien mit dem Titrations- und Membranfilterverfahren. Lang H.), Arch. Hyg. und Bakteriol., 1957, 141, № 1, 34—40 (нем.; рез. англ., франц.)

5106 образцов различных вод параллельно исследовались на присутствие кишечной палочки бродильным методом и методом мембранных фильтров. Бродильный метод дает лучшие результаты для воды неизвестного или непостоянного качества. Метод мембранных фильтров имеет преимущество перед бродильным при исследовании воды тщательно охраняемого, централизованного водоснабжения. Е. Дианова

5042. **К вопросу о «скачка́х» при определении бактериологических титров питьевой воды. Леман** (Zur Frage der «Springer» bei Trinkwasseruntersuchungen mit Hilfe der Titermethode. Lehmann Johannes), Z. ges. Hyg., 1956, 2, № 5, 344—350 (нем.)

Часто встречающиеся противоречия при определении коли-титра (напр., обнаружение кишечной палочки в 10 *мл* и отсутствие ее в 100 *мл* исследуемой воды) обычно объясняют неравномерностью распределения бактерий в воде. Автор экспериментально показывает, что такие «скачки» обусловливаются неоднородностью физ.-хим. режима в отдельных пробах, в которых исследуемая вода добавляется к питательной среде в различном кол-ве. Е. Дианова

5043. **Прибор для контроля осветления воды. Литвинов Н.**, Жил. коммун. х-во, 1957, № 1, 23—24

Работа прибора основана на абсорбции света взвесью, образующейся при обработке воды коагулянтами. Световой поток фиксируется фотоэлементом. Приведено описание прибора. Прибор может применяться для замера осадков в отстойниках. М. Жукова

5044. **Сравнение методов электропроводности и пламенной спектрофотометрии для определения чистоты**

водяного пара котлов. Бишоф, Браун, Калер, Бец, Бец (Conductivity versus sodium by flame spectrophotometer in steam-purity studies. Bishof C. A., Brown J. K., Kahler H. L., Betz W. H., Betz L. D. Paper Amer. Soc. Mech. Engrs, 1956, № A—196, 8 pp., ill.) (англ.)

Взамен определения солесодержания конденсата водяного пара методом электропроводности рекомендуется определение Na методом пламенной спектрофотометрии, чувствительность которого $4 \cdot 10^{-5}$ *мг/л* Na. Метод проверен на 46 котельных установках, в частности, при высоком содержании в паре NH_3. А. Говоров

5045. Типы обмена веществ в проточных водоемах. Шмасман (Die Stoffhaushalts-Typen der Fließgewässer. Schmassmann Hansjörg), Arch. Hydrobiol., 1955, Suppl. 22, № 3-4, 504—509 (нем.)

С целью определения возможности использования проточных водоемов (ПВ) для централизованного водоснабжения и допустимого сброса в них СВ разработана классификация ПВ по кислородному режиму, зависящему от характера и интенсивности обмена в-в. ПВ подразделяются на олиготрофные, мезотрофные, эйтрофные и политрофные, характеризующиеся возрастающей сапробностью организмов и определенным режимом O_2. Олиготрофные ПВ — катаробная зона. Конц-ия O_2 не зависит от биогенных факторов и определяется только изменением т-ры воды. Степень насыщения $O_2 \approx 100\%$. Мезотрофные ПВ — олигосапробная зона. Очень слабо выраженно влияние ассимиляционных и диссимиляционных процессов на конц-ию O_2, которая на протяжении суток близка к насыщению. Эйтрофные ПВ — β-мезосапробная зона. Конц-ия O_2 в основном зависит от ассимиляционной деятельности хлорофиллсодержащих растений. Степень насыщения воды O_2 днем $>100\%$, ночью $<100\%$ с амплитудой колебания $>50\%$. Политрофные ПВ, включающие α-мезосапробную и полисапробную зоны. Конц-ия O_2 зависит от интенсивности окислительных процессов. Степень насыщения воды O_2 постоянно $<100\%$. Для α-мезосапробной зоны характерно повышение степени насыщения воды O_2 вниз по течению, для полисапробной зоны — ее понижение. На протяжении года трофность и сапробность ПВ могут изменяться. М. Губарь

5046. Обследования р. Лоуэр — Фокс (шт. Висконсин). Уайли, Льюк, Скотт, Висневский (Cooperative state — industry stream studies — Lower-Fox River, Wisconsin. Wiley A. J., Lueck B. F., Scott Ralph H., Wisniewski T. F.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 1, 76—87 (англ.)

Исследованиями 1955—1956 гг. установлено, что в реку ежедневно сбрасывается до 400 *т* органич. в-ва, главным образом продуктов распада водорослей, поступающих из озера Уиннебаго, что создает критич. условия для кислородного режима реки, особенно в летние месяцы года. Даны предварительные указания для улучшения санитарного состояния реки. С. Конобеев

5047. К вопросу оценки биологической активности природных вод. Оле (Beiträge zur Produktionsbiologie der Gewässer. Ohle Waldemar), Arch. Hydrobiol., 1955, Suppl. 22, № 3-4, 456—472, Diskuss., 472—479 (нем.)

Рассмотрены принципы определения трофности водоемов (I) и значение ряда показателей обмена в-в: биомассы планктона, прозрачности воды, соотношения индикаторных организмов, конц-ии белковых в-в, CO_2, O_2 в воде и др. Предложена схематич. классификация степени трофности в зависимости от интенсивности процессов первичного синтеза (II) и минерализации (III) органич. в-в: I крайне олиготрофные — слабые II и III (арктич. воды); I олиготрофные — слабый II, значительная III (альпийские озера); I эутрофные — значительный II, слабая III (обычно I в средних широтах); I крайне эутрофные — значительные II и III (водоемы тропиков). М. Губарь

5048. Радиоактивность и водное хозяйство. Кек (Radioaktivität und Wasserwirtschaft. Koeck W.), Chem. Ind., 1957, 9, № 3, 94—97, A 98 (нем.; рез. англ.)

Рассматриваются: влияние радиоактивных загрязнений на источники водоснабжения, их допустимые конц-ии, пути попадания в водоемы, способы обезвреживания и задачи государства по охране водоисточников. Развитие любой отрасли пром-сти, оперирующей с радиоактивными материалами, должно протекать в непрерывном контакте со спец. органом, задачей которого является защита водоисточников от радиоактивных загрязнений. О. Мартынова

5049. Влияние сброса грубодисперсных примесей и донных отложений на биохимическое равновесие водотоков. Ван-Бенеден (Les effets de la coulée de boue et dépôts de fond sur l'équilibre biologique des cours d'eau récepteurs. Van Beneden G.), Bull. Centre belge étude et docum. eaux, 1957, № 36, 99—104 (франц.)

Обзор. М. Лапшин

5050. Влияние производственных сточных вод предприятий химической промышленности на водоем. Каныгина А. В., Родзиллер И. Д., Водоснабжение и сан. техника, 1957, № 4, 25—28

Приведены результаты исследования и даны рекомендации. П. Кандас

5051. Синтетические детергенты — новая проблема загрязнения водотоков и водоемов. Саутгейт (Synthetic detergents — a new pollution problem. Southgate B. A.), J. Roy. Soc. Arts, 1957, 105, № 5003, 485—502; Water and Water Engng, 1957, 61, № 734, 155—158 (англ.)

Доклад о современном состоянии, прочитанный на заседании Ройал Сосайети оф артс (Лондон) 27/II—1957 г. С. Конобеев

5052. Токсичное действие нитратов, содержащихся в питьевой воде. Киттель (Zur Frage der Giftwirkung der Nitrate im Trinkwasser. Kittel Gebhard), Öffentl. Gesundheitsdienst, 1957, 18, № 12, 506—511 (нем.)

Описаны 2 случая тяжелого отравления детей в возрасте 3 и 5 недель после потребления пищевых смесей, которые готовились на воде, содержавшей 218 и 161 *мг/л* NO_3^-. Основным симптомом являлась метгемоглобинемия, которая объясняется восстановлением в кишечнике при определенных условиях NO_3^- в NO_2^- и всасыванием последних в кровь. По мнению автора, при использовании воды для искусств. питания грудных детей предельно допустимой конц-ией NO_3^- является 45 *мг/л*. М. Губарь

5053. Поведение урохрома при очистке сточных вод и при очистке поверхностных вод для питьевого водоснабжения. Букштег, Тиле (Über Urochrome in Abwässern, ihr Verhalten bei der Abwasserreinigung, im Vorfluter sowie bei der Oberflächenwasseraufbereitung. Bucksteeg Wilhelm, Thiele Hans), Gas-und Wasserfach, 1957, 98, № 2, 26-32 (нем.)

В различных СВ урохром (I) обнаружен в конц-ии 10—243 *мг/л*. При механич. и хим. очистке СВ конц-ия I снижается в значительно большей степени, чем при биохим. Высказывается мнение, что это снижение обусловлено адсорбционными процессами. В ряде исследованных поверхностных вод конц-ия I составляла 3—14 *мг/л*. В тех же водах после очистки — 0,5—1,5 *мг/л*. Сильные окислители (Cl_2, H_2O_2, HNO_3) при обычной т-ре лишь частично разрушают I. Показано, что окрашенные в-ва, образующиеся при бактериальном разложении хлорофиллсодержащих соединений, имеют ту же хим. природу, что и окрашенные в-ва мочи. И. Марьясин

5054. **Реконструкция водопроводной станции с заменой медленных фильтров скорыми. Беккер, Крейбилл** (Slow sand filter plant converted into modern rapid sand system. Becker R. J., Crabill M. P.), Water Works Engng, 1956, 109, № 8, 722—725, 765—767 (англ.)

Станция в Индианаполисе, построенная в 1928 г., была оборудована 6 медленными фильтрами (максим. производительность 110 000 *м³/сутки*) и скорыми (60 000 *м³/сутки*). Согласно плану развития города, к 1960 г. водопотребление достигнет 380 000 *м³/сутки*. Намечено строительство новой станции, оборудованной скорыми фильтрами. 2 медленных фильтра переоборудуются под отстойники. Л. Фальковская

5055. **Обработка сомнительных в санитарном отношении вод, используемых для питьевого водоснабжения. Часть III. Пью** (The treatment of doubtful waters for public supplies. III. Pugh Norman J.), J. Instn Water Engrs, 1957, 11, № 1, 17—40. Discuss., 41—59 (англ.)

Для водоснабжения г. Ковентри используется вода сильно загрязненной реки Северн (мутность 14—3500 *мг/л*; цветность 6—250°; N аммонийный 0—2,0 *мг/л*; N нитритный 0—0,3 *мг/л*; N нитратный 0,3—3,5 *мг/л*; 4-часовая окисляемость 0,9—5,5 *мг/л* O_2; число бактерий *E. Coli* 170—70 000 в 100 *мл*). На новой станции производительностью 1200 *м³/час* вода подвергается следующей обработке. Процеживание через сита с отверстием 6 *мм* (на водозаборе). Коагулирование $Al_2(SO_4)_3$ (доза до 70 *мг/л*, часть вводится при вторичном коагулировании) с предварительным хлорированием (доза Cl_2 до 12 *мг/л*) и подщелачиванием известью (доза до 34 *мг/л*). Осветление в пирамидальных осветлителях со взвешенным слоем (8 осветлителей 8,9 × 8,9 × 9,25 *м*; скорость восходящего потока в верхнем сечении 0,5 *мм/сек*). Вторичное коагулирование $Al_2(SO_4)_3$ с добавкой активированной SiO_2 (доза до 2,50 *мг/л* SiO_2). Вторичное осветление в 12 осветлителях, однотипных с первичными осветлителями (скорость восходящего потока 0,33 *мм/сек*). Фильтрование на скорых фильтрах (6 фильтров площадью 41 *м²* каждый, скорость фильтрования при работе всех фильтров 3,7 *м/час*). Вторичное хлорирование и дехлорирование SO_2. Активирование SiO_2 производится нейтр-цией половины щелочности р-ра Na_2SiO_3 р-ром $Al_2(SO_4)_3$. Осветлители и фильтры расположены на открытом воздухе. Часть II см. J. Instn Water Engrs, 1949, 3, № 2, 123. В. Клячко

5056. **Эксплуатация автоматизированной фильтровальной станции в Бродсайде. Денхолм** (Automatic operation at Broadside filters. Denholm Eric W.), J. Instn Water Engrs, 1957, 11, № 1, 60—83. Discuss. 84—102 (англ.)

Обобщен опыт эксплуатации станции, пущенной в эксплуатацию в 1952 г. Станция очищает 48 000 *м³/сутки* воды водохранилища (цветность 40—60°) для питьевого водоснабжения. Коагулянт и сода (для подщелачивания) дозируются в сухом виде дозатором пропорционально расходу воды. Во избежание слеживания реагенты подсушиваются в сушилке с нефтяной топкой. Осветлители пирамидального типа (8,9 × 8,9 *м*, угол наклона стенок 60°) со скоростью восходящего потока в верхнем сечении 0,33 *мм/сек*. Фильтры открытого типа (скорость фильтрования 3,8 *м/час* поддерживается постоянной гидравлич. регулятором). Все операции, связанные с промывкой фильтров, осуществляются автоматически. Перед промывкой производится продувка сжатым воздухом (6,5 *л/м² сек*). В. Клячко

5057. **Освоение новой фильтровальной станции и ее технический персонал. Швемлер** («Shaking down» a new filter plant and its technical operating staff. Schwemler Flank J.), Water Works Engng, 1956, 109, № 12, 1116—1117 (англ.)

Описана работа технич. персонала в период пуска новой станции водоснабжения Кливленда производительностью 378 тыс. *м³/сутки*. Технорук приступил к работе за 9 месяцев до окончания строительства, принимал от строителей и испытывал все сооружения. Шеф-оператор был направлен на 3-недельную стажировку на з-д-изготовитель контрольно-измерительной аппаратуры. При пуске станции исходная вода перехлорировалась до конц-ии остаточного Cl_2 10 *мг/л*. Станция работала на сброс до тех пор, пока конц-ия остаточного Cl_2 в фильтрате не достигла 2 *мг/л*. Тогда доза хлора была снижена и станция переведена на нормальную работу. В. Клячко

5058. **Восстановление дебита скважин. Обстфельдер** (Das «Regenerieren» von Bohrbrunnen. Obstfelder Heinz-Jürgen von), Bohrtechnik-Brunnenbau, 1957, 8, № 1, 22—23 (нем.)

Рассматриваются источники загрязнения грунтовых вод минер. и органич. в-вами, причины забивки ими фильтров артезианских скважин (АС) и механизм растворения отложений в HCl. Даны рекомендации по очистке АС ингибированной соляной к-той. А. Смирнов

5059. **Влияние синтетических детергентов на процессы водоподготовки и очистку сточных вод. Шмидт** (Synthetic detergents in water and sewage. Schmidt O. John), Public Works, 1957, 88, № 4, 130—131, 189—191 (англ.)

5060. **Исследование работы смесителей с механическим смешением воды при процессе коагуляции. Козлов В. И.,** Тр. Горьковск. инж.-строит. ин-та, 1956, вып. 25, 160—174

На моделях и на производственном смесителе глубиной 5,5 *м* исследована работа лопастных смесителей. Установлено, что эффективное смешение осуществляется за 2—3 мин. при скорости вращения концов лопастей мешалки 0,6 *м/сек*. Плоскость лопасти мешалки следует устанавливать под углом 45° к горизонту. Площадь лопастей мешалки должна приниматься равной 1 *м²* на 7—8 *м³* объема воды в камере смешения. Расход электроэнергии на перемешивание — 50—80 *вт* на 1 *м³* воды (мешалка с подшипниками скольжения). Пусковую мощность двигателя следует принимать на 40—50% больше. В. Клячко

5061. **Методика лабораторных исследований коагулирования воды. Ганчарчик** (Metodyka badań laboratoryjnych nad koagulacją wody. Gańczarczyk Jerzy), Gaz, woda, techn. sanit., 1956, 30, № 9, 339—343 (польск.)

Сопоставляются и критически рассматриваются способы проведения лабор. опытов, приводимые различными авторами. Рекомендуется проводить исследования в 3 стадии: ориентировочная, основная и поверочная. W. Nowakowski

5062. **Влияние ионного состава на кинетику коагуляции гидроокисей алюминия и железа, образующихся при очистке воды. Гороновский И. Т.** В сб.: Исследования по водоподготовке. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1956, 5—17

Проведены исследования по электролитной коагуляции гидроокисей Al^{3+} и Fe^{3+}, полученных гидролизом в присутствии HCO_3^-. Кинетика возникновения и осаждения вторичных сверхмицеллярных агрегатов — хлопьев гидроокисей — определяется в основном анионным и отчасти катионным составом системы; различаются хлоридный, сульфатный и кальциевый эффекты. Cl^- при высоком pH оказывают сенсибилизирующее, а при низком pH — стабилизирующее действие на коагуляцию. В присутствии SO_4^{2-} скорость хлопьеобразования и осаждения в основном зависит от pH. При конц-иях $Ca^{2+} \geqslant 10$ *мг-экв/л* (в присутствии

SO_4^{2-}) коагуляция ускоряется (образование на границе фаз кристаллов $CaSO_4$). Процесс скрытой коагуляции протекает через промежуточную стадию образования сетчатых коагуляционных структур, наиболее развитых в бикарбонатнохлоридных р-рах; разрыв этих структур приводит к появлению видимых хлопьев гидроокисей. Строение коагулятов, образованных в бикарбонатнохлоридных и бикарбонатносульфатных системах, одинаковое ($Al(OH)_3$ — гидраргиллит, $Fe(OH)_3$ — гетит). Коагулят в бикарбонатнохлоридных системах состоит из анизодиаметрич. частиц, образующих рыхлые структуры с большой адсорбционной емкостью, в частности, по гуминовым в-вам; в бикарбонатносульфатных — преимущественно из аморфных частиц, образующих плотные агрегаты с мало доступной для гуминовых в-в поверхностью. О. Мартынова

5063. Прерывистое коагулирование при осветлении воды. Шахов А., Ширяева А., Жил.-коммун. х-во, 1956, № 8, 13—14

Приведены данные производственных опытов по прерывистому коагулированию (ПК) водопроводной воды, отличающемуся тем, что коагулянт подается то в оптимальной дозе, то в резко уменьшенной — порядка 10—15 *мг/л*. ПК позволяет более эффективно использовать адсорбционную способность хлопьев коагулята, уменьшить грязевую нагрузку на фильтры, увеличить продолжительность фильтроцикла и сократить расход промывной воды. При проведении опытов, исходная вода (мутность 40—60 *мг/л*, цветность 50—55°, pH 6,6—7,9, т-ра 0,5—1°) пропускалась частично через осветлитель со взвешенным слоем (общая площадь 520 $м^2$), частично через горизонтальные отстойники. В качестве коагулянта применялся неочищенный $Al_2(SO_4)_3$. Интервалы между включениями и выключениями подачи коагулянта составляли 30 мин. и 1 час. Средние суточные дозы коагулянта при ПК составляли 130—140 *мг/л* (при непрерывном 190—200 *мг/л*). Качество воды при ПК соответствует стандарту. Работа всех сооружений улучшается. Оптимальные условия ПК следует определять опытным путем. При наличии в схеме очистных сооружений только отстойников, интервалы между перерывами в подаче коагулянта должны быть уменьшены до 3—5 мин. О. Мартынова

5064. Подщелачивание воды на Таганрогском водопроводе. Воеводина К., Жил. Коммун. х-во, 1957, № 1, 23

Коагуляция воды р. Миус в паводок при т-ре $<2°$ идет плохо, несмотря на высокую щелочность воды. Добавка в этот период извести (30—40 *мг/л*) резко улучшает процесс и позволяет снизить дозу коагулянта на 20—34%. В. Клячко

5065. Применение жидкого сульфата алюминия в Мильвоки. Керслейк (Liquid alum at Milwaukee. Kerslake James E.), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, **49**, № 1, 52—54 (англ.)

Товарные р-ры сульфата Al имеют уд. в. ~ 1,33 и содержат 49—50% сухого продукта. Применение жидкого сульфата Al в Мильвоки показало, что оно экономически более выгодно, чем применение сухого. Рассмотрено оборудование, применяемое при его дозировании. О. Мартынова

5066. Применение флокулирующих веществ для улучшения коагуляции воды водохранилища Эккер. Видерхольд, Хибенталь (Die Verwendung von Flockungshilfsmitteln zur Verbesserung der Eckerwasser-Aufbereitung. Wiederhold Wilhelm, Hiebenthal Fritz), Gas- und Wasserfach, 1957, **98**, № 10, 225—228 (нем.)

Состав органич. примесей исходной воды подвержен значительным колебаниям. В летний период наличие гуматов Mn вызывает быстрое забивание песчаных фильтров. Коагуляция воды $Al_2(SO_4)_3$ возможна только в узких пределах pH (6,2—6,4) при скорости фильтрования $\leqslant$ 3 *м/час*. Длительность фильтроцикла $\leqslant$ 35 час. Применение агар-агара, желатины, бентонитовых глин, картофельного крахмала, активированной SiO_2 не дало положительного эффекта. Процесс удалось значительно улучшить путем добавки желтого декстрина (или препарата «Д 100») в конц-ии 2 *мг/л* (длительность фильтроцикла возросла вдвое при скорости фильтрования 4 *м/час*). И. Марьясин

5067. Новые реагенты для очистки воды на водопроводной станции г. Гэри (штат Индиана). Луке (New chemicals used in treatment at Gary. Louis Leo), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, **48**, № 12, 1515—1522 (англ.)

Для очистки воды оз. Мичиган применены новые реагенты. В качестве коагулянтов использованы жидкий $Al_2(SO_4)_3$ (I) (36° Bé, 630 *г/л* продажного продукта) и сбросные травильные р-ры (260 *г/л* $FeSO_4$) (II). I доставляется фирмами, производящими коагулянт, в гуммированных бочках. II перед введением в воду хлорируется для перевода Fe^{2+} в Fe^{3+}. Воду после введения в нее хлорированного II подщелачивают известью (из-за сильного снижения pH). Коагуляция воды I обходится на 10% дороже чем II, но условия эксплуатации более благоприятны. Во время цветения воды в озере отстойники плохо задерживают фитопланктон при коагуляции I и II, и фильтры приходится промывать через 2—4 часа работы. Применение в качестве коагулянта бентонита, частички которого разбухают в воде в 3—10 раз и имеют в воде отрицательный заряд, резко улучшило осветление воды в отстойниках и увеличило межпромывочный период работы фильтров до 10—12 час. В. Клячко

5068. Эффект очистки воды методом контактной коагуляции. Глиницкий, Роман, Закшевский (Efekt oczyszczania wody metodą koagulacji powierzchniowej. Glinicki Zdzisław, Roman Marek, Zakrzewski Janusz), Gaz, woda, techn. sanit., 1956, **30**, № 8, 305—309 (польск.)

Рассмотрены теоретич. основы контактной коагуляции. Приведены результаты опытов, выполненных на эксперим. установке по обработке грунтовой воды, содержавшей до 1,15 *мг/л* Fe (без коагулятора и с применением $Al_2(SO_4)_3$). При контактной коагуляции достигнут лучший эффект, чем при объемной коагуляции. W. Nowakowski

5069. Участие отдельных слоев фильтра в процессе очистки воды методом контактной коагуляции. Глиницкий, Роман, Закшевский (Udział poszczególnych warstw złoża filtru w procesie oczyszczania wody metodą koagulacji powierzchniowej. Glinicki Zdzisław, Roman Marek, Zakrzewski Janusz), Gaz, woda, techn. sanit., 1956, **30**, № 9, 335—339 (польск.)

В развитие ранее выполненной работы (см. пред. реф.) проведено исследование эффективности действия отдельных слоев фильтра (без и с применением коагулятора). Установлено, что участие отдельных слоев фильтра неодинаково. Фильтрование должно производиться снизу вверх, причем верхний слой должен состоять из наиболее мелких зерен. W. Nowakowski

5070. Наблюдения над эффективностью нового метода очистки питьевой воды (контактное осветление). Блюх С. С., Перлина А. М., Козлова Н. Л., Гигиена и санитария, 1957, № 1, 70—72

Испытания контактных осветителей в опытно-производственных условиях показали, что получение воды, соответствующей требованиям ГОСТ, возможно в пределах широких колебаний качества исходной воды. На Рублевской станции (Москва) снижение кол-ва бактерий (по коли-индексу и общему содержанию) составляло 84—99%. Высокий эффект очистки достига-

...и при дозах коагулянта на $\sim$ 30% меньших, чем на основных сооружениях. Наблюдаемое, в ряде случаев, смещение слоев загрузки может быть устранено при правильном устройстве распределительных устройств. Рекомендуется ограничить применение контактных осветлителей водами с максим. конц-ией грубодисперсных примесей 150 *мг/л*. П. Кандзас

5071. **Опыт эксплуатации контактных осветлителей на Ленинградском водопроводе. Липкин Е. В.** В сб.: 15-я научн. конференция Ленингр. инж. строит. ин-та, Л., 1957, 242—244

Опыты проводились на производственном контактном осветлителе (КО) площадью 97 $м^2$ и на опытном КО площадью 11,15 $м^2$. Наблюдения показали, что КО во все времена года дают воду устойчивого хорошего качества при меньших дозах коагулянта, чем при двухступенной схеме очистки. Трубчатая распределительная система большего сопротивления обеспечивает хорошее распределение промывной воды по площади КО. Л. Фальковская

5072. **Гигиеническая характеристика контактного осветлителя при очистке невской воды. Машнева Н.,** Жил.-коммун. х-во, 1957, № 3, 20—22

Изучался процесс накопления минер. и органич. в-в в толще загрузочного материала (ЗМ) опытного контактного осветлителя (КО) при коагулировании воды $Al_2(SO_4)_3$ (дозы 4,5—6,5 *мг/л* Al_2O_3). Процесс разложения органич. в-в, естественным образом протекающий в толще ЗМ, не оказывает отрицательного влияния на качество осветленной воды. Наибольшую роль в осветлении воды играют слой гравия и прилегающий к нему слой песка. Промывка КО осуществляется эффективно, кол-во загрязнений, остающихся в ЗМ после промывки, очень незначительно и концентрируется главным образом в нижних слоях. Качество воды по хим. и органолептич. показателям удовлетворяет ГОСТ. А. Смирнов

5073. **Работа опытного контактного осветлителя на Новосибирском водопроводе. Фоминых А.,** Жил. коммун. х-во, 1957, № 2, 16—18

Приведены результаты 1-годичных испытаний контактного осветлителя типа КО-1 (площадь 2 $м^2$). Осветленная вода (включая паводочный период), соответствовала требованиям ГОСТ. Применение $FeCl_3$ вместо $Al_2(SO_4)_3$ дало хороший эффект при дозах 25—35 *мг/л*. Оптимальная интенсивность промывки 16—17, с продувкой воздухом 14—15 *л/м² сек*, при расходе промывной воды (соответственно) 5,7 и 4,4 $м^3$ на 1 $м^3$ загрузки. Среднегодовая продолжительность фильтроцикла 24 часа; зимой 3 суток; минимум в период паводка 6 час. Максим. расход промывной воды 19% (при продувке воздухом 14,5%), среднегодовой — 4,9 (3,7%). Среднегодовой расход коагулянта на 30% меньше, чем на других сооружениях станции. Показана возможность работы контактного осветлителя на водах с конц-ией грубодисперсных примесей $\leqslant$ 1000 *мг/л*. А. Смирнов

5074. **Новейшие методы очистки воды. Бинар** (Novodobé způsoby čiření vody. Binar J.), Voda, 1957, 36, № 4, 90—92 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Изложены основы расчета вертикальных и горизонтальных отстойников. М. Лапшин

5075. **О методах интенсификации работы вертикальных водопроводных отстойников. Булыгин А. К.** В сб.: 15-я научн. конференция Ленингр. инж.-строит. ин-та, Л., 1957, 216—221

Исследована на модели и на производственном отстойнике (диам. 9 *м*, глубина 8,5 *м*) возможность интенсификация его работы путем устройства горизонтальных диафрагм, препятствующих вертикальной циркуляции воды. Показано, что ниже диафрагм создается зона перемешивания воды с ранее выпавшим осадком, в которой происходит образование крупных, быстрооседающих хлопьев. Конц-ия осадка в этой зоне достигает 13,7 *г/л*, считая на сухое в-во. Реконструированный вертикальный отстойник давал в летних условиях воду прозрачностью 60—90 *см* по кресту при скорости восходящего потока 1,25—1,50 *мм/сек*. В. Клячко

5076. **Из опыта работы осветлителей водопровода г. Горького. Варнелло В. А., Ашанин В. В., Павлов Г. Д.,** Водоснабжение и сан. техника, 1957, № 2, 26—31

Исследования работы осветлителей на Куйбышевской и Слудинской фильтровальных станциях водопровода г. Горький (р. Ока) в паводок 1956 г. показали, что осветлители с вертикальным шламоуплотнителем (I) и осветлители типа ВНИИГС с поддонным шламоуплотнителем (II) снижали конц-ию грубодисперсных примесей (ГДП) со 100—240 до 5—7 *мг/л* при скорости восходящего потока в зоне осветления 1,0—1,2 *мм/сек*. I на 1 $м^3$ объема дает 0,85 $м^3$/*час*, II — только 0,75 $м^3$/*час* осветленной воды одинакового качества. Потеря воды с осадком $\leqslant$ 0,7—1,0%. Конц-ия ГДП во взвешенном слое была неизменной по всей высоте слоя и при скорости восходящего потока воды 1 *мм/сек* в 10—15 раз превосходила конц-ию ГДП в осветляемой воде. Конц-ия ГДП в удаляемом осадке (6—8 час. уплотнения) 15—25 *г/л*. В. Клячко

5077. **Исследование осветлителей. Тушавин Н. Г.,** Тр. Горьковск. инж.-строит. ин-та, 1956, вып. 25, 145—159

Исследована работа осветлителей с вертикальным шламоуплотнителями на Слудинской станции водопровода г. Горького. Показано, что эти осветлители (диам. 6,6 *м*, высота 4,33 *м*) при скорости восходящего потока воды 1,1—1,5 *мм/сек* в летний период снижали конц-ию грубодисперсных примесей до 2,0—14 *мг/л* при конц-ии их в речной воде от 6 до 104 *мг/л*. Конц-ия осадка во взвешенном слое колебалась в пределах 413—657 *мг/л*. Потери воды со шламом из шламоуплотнителя 3%. Отключение камеры р-ции не ухудшило работы осветлителей. Принудительный отсос осадка в шламоуплотнитель улучшал работу осветлителя. В. Клячко

5078. **К вопросу осветления весьма мутных вод горных рек. Байрамов М. М.,** Тр. Энерг. ин-та АН АзербССР, 1956, 13, 123—133

Исследовано осветление воды р. Кишчай (АзербССР) на опытно-промышленной установке (производительность 11,2 $м^3$/*час*), состоящей из песколовки и 2 осветлителей с вертикальными шламоуплотнителями и дырчатыми днищами. Конц-ия грубодисперсных примесей (ГДП) в воде, поступавшей на сооружения, 1500—75 000 *мг/л*, т-ра 9—18,5°. Около 50% поступавших ГДП имели гидравлич. величину < 0,2 *мм/сек*. Песколовка задерживала 8,23—19,2% ГДП главным образом > 1 *мм*. При пропуске через осветлители некоагулированной воды осветлитель с высотой взвешенного слоя 1120 *мм* задерживал 30—35% ГДП при скорости восходящего потока 1 *мм/сек* (мутность исходной воды 2—7,4 *г/л*). Осветлитель с высотой взвешенного слоя 2050 *мм* — 44—59%. При работе на коагулированной воде осветлители задерживали 98—99,5% ГДП при скорости восходящего потока 0,5—0,9 *мм/сек*. Мутность осветленной воды 22—136 *мг/л* при мутности исходной 1442—15 064 *мг/л*. Потери воды на продувку осветлителей 2—5%. При пропуске воды последовательно через 2 осветлителя с коагулированием воды, прошедшей первый осветлитель, расход коагулянта может быть уменьшен на 10—35% против одноступенчатого осветления в одном осветлителе. В. Клячко

5079. **Исследование возможности интенсификации работы скорых фильтров, при предварительной обработке воды на осветлителях ВНИИГС. Гладков**

А. М. В сб.: 15-я научн. конференция Ленингр. инж.-строит. ин-та, Л., 1957, 263—264

Исследованиями, проведенными на невской воде, установлено, что интенсификация работы скорых фильтров возможна при увеличении эффективной крупности загрузки до 0,6—0,7 *мм* при высоте фильтрующего слоя 1,0—1,2 *м*. При скорости фильтрования 10—12 *м/час* продолжительность фильтроцикла 24—34 часа, грязеемкость 3,0 *кг/м²*. Л. Фальковская

5080. **Применение комбинированной фильтрующей загрузки с целью увеличения грязеемкости сверхскоростных напорных фильтров. Никифоров Г. Н., Пермская Е. М.** В сб.: 15-я научн. конференция Ленингр. инж.-строит. ин-та, Л., 1957, 225—230

С целью увеличения грязеемкости фильтрующего слоя сверхскоростных напорных фильтров проведены опыты по подбору загрузок. Были исследованы кварцевый песок, дробленый антрацит, комбинированная загрузка из антрацита и кварцевого песка. Наилучшие результаты (по увеличению грязеемкости, длительности фильтроцикла и по качеству фильтрата) получены для следующей загрузки: нижний слой высотой 350 *мм* — песок крупностью 0,685 *мм*, уд. в. 2,6; верхний слой высотой 400 *мм* — антрацит крупностью 1,2 *мм*, уд. в. 1,6. Л. Фальковская

5081. **О расчетной интенсивности промывки песчаной загрузки скорых фильтров. Серебряков Н. Б.**, Тр. Горьковск. инж.-строит. ин-та, 1956, вып. 25, 210—214

На основе сравнения кинетич. энергии взвешенных в потоке промывной воды различных по массе частиц фильтрующей загрузки скорых фильтров показана необходимость введения большего, чем 1, коэф. запаса интенсивности промывки в ф-лу Шуберта (Минц Д. М., Шуберт С. А., Фильтры АКХ и расчеты промывки скорых фильтров. Изд. МКХ, 1951) для определения расчетной интенсивности промывки фильтров. Рекомендуется принимать величину этого коэф. равной 1,26 для песков с $d_{макс}$ 1 *мм* и 1,04 — с $d_{макс}$ 1,9 *мм*. В. Клячко

5082. **Некоторые результаты исследования верхней промывки скорых фильтров, работающих на осветление воды. Егоршин П. И.**, Тр. Горьковск. инж.-строит. ин-та, 1956, вып. 25, 175—190

На лабор. моделях и производственном фильтре исследована работа системы для верхней промывки. Установлено, что наилучший эффект дают многотрубные вращающиеся системы для верхней промывки. Рекомендуется угол наклона к горизонту насадок принимать равным 24°. Расстояние — a (в *см*) между насадками рассчитывать по ф-ле: $a = 5\,p$, где p — давление в подводящей трубе *кг/см²* (обычно 2—3 *кг/см²*). Число оборотов вращающейся системы равно $n = 1{,}83\,p^{1{,}56} - 0{,}5$. Применение вращающейся системы для верхней промывки на производственном фильтре значительно улучшило состояние фильтрующей загрузки, увеличило продолжительность фильтроцикла на 28—30%, улучшило качество фильтрата (прозрачность повысилась на 12—28%), уменьшило в 2 раза расход промывной воды. При скорости выхода воды из насадок 18—30 *м/сек* и давлении воды в подводящем трубопроводе 2 *ат* система вращалась со скоростью 5 об/мин. В. Клячко

5083. **Диатомитовый фильтр. Айрлан** (The diatomite filter. Irelan Wayne), Iowa Engr, 1956, 57, № 2, 30—33 (англ.)

Приводится описание осветлительных диатомитовых фильтров. Испытания показали, что они с успехом могут быть применены на коммунальных водопроводах. А. Смирнов

5084. **Обеззараживание питьевых и сточных вод хлорированием. Андрес** (Entkeimung von Trink-, Brauch— und Abwasser. Anders H.), Wasser und Boden, 1957, 9, № 4, 137—138 (нем.)

Краткий очерк. М. Губарь

5085. **Дозы остаточного хлора, рекомендуемые для армейского водоснабжения. Сноу** (Recommended chlorine residuals for military water supplies. Snow W. Brester), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, 48, № 12, 1510—1514 (англ.)

На основе литературных данных составлены кривые, позволяющие ориентировочно определить конц-ию остаточного Cl_2 в естественной прозрачной или фильтрованной воде, необходимую для ее обеззараживания. При этом учтены: хлороустойчивость микроорганизмов (менее стойкие вегетативные бактерии или более стойкие цисты *Endamoeba histolytica* и вирусы), хим. форма действующего Cl_2 (гипохлоритный или хлораминный), pH, т-ра воды, продолжительность контакта (для полевых условий 30 мин.). На кривых показаны мин. дозы остаточного Cl_2 (*мг/л*): цистицидные гипохлоритного Cl при 2—5° и при 22—25°; бактерицидные хлораминного Cl при 0—25°; бактерицидные гипохлоритного Cl. Указаны также дозы, требующие последующего дехлорирования. При обеззараживании вод с высокой конц-ией органич. в-в или большой плотностью заражения следует увеличивать контакт или дозу Cl_2. Бактериологич. контроль необходим во всех случаях. М. Губарь

5086. **Озонирование воды. Догналик** (Ozonowanie wody. Dohnalik Kazimierz), Gaz. woda, techn. sanit., 1957, 31, № 4, 148—150 (польск.)

Обзор. М. Лапшин

5087. **Современная подготовка питьевой воды. Обеззараживание и устранение привкусов озонированием по способу Отто.—** (Neuzeitliche Trinkwasseraufbereitung. Entkeimung und Geschmacksbeseitigung durch Behandlung mit Ozon nach dem M. P. Otto-Verfahren.—), Bohrtechnik-Brunnenbau, 1957, 8, № 1, 24—27 (нем.)

O_3 более быстро и надежно, чем Cl_2, уничтожает бактерии и вирусы, одновременно устраняя запахи, привкусы и окраску воды. Описана установка в Ницце, которая эксплуатируется бесперебойно с 1904 г. O_3 получают из воздуха, предварительно обеспыленного на электрофильтрах, высушенного охлаждением и профильтрованного через силикагель. Озонаторы работают на переменном токе 12—20 тыс. *в*. O_3 смешивается с водой в спец. эмульсерах, откуда озонированная вода под давлением поступает в контактные колонны, где осуществляется обеззараживание. Передвижные установки производительностью 1—6 *м³/час* потребляют 3—18 *г* O_3. М. Губарь

5088. **«Нервный» газ в водопроводной воде. Эпстейн** (Nerve gas in public water. Epstein Joseph), Public. Health. Repts, 1956, 71, № 10, 955—962 (англ.)

К отравляющим в-вам, называемым «нервными» газами, относятся изопропилметилфосфонофторид, или зарин (I) и диметиламидоэтилфосфороцианид, или табун (II), конц-ия которых в воде может достигать 15—30 *мг/л*. Пороговая доза I для человека 2,5 *мг/сутки* (в течение ⩽ 3 суток), что соответствует конц-ии 0,5 *мг/л* при потреблении воды 5 *л/сутки*. Токсичность II меньше токсичности I в 4 раза. Наиболее опасно отравление питьевой воды I, который гидролизуется медленнее, чем II и не изменяет физ. свойства воды. Открытие II облегчается его фруктовым запахом и повышением хлороемкости воды. Косвенные методы индикации I основаны на снижении pH, повышении конц-ии F^- и P. Спец. р-цией с бензидином или орто-толидином и щел. перекисными р-рами можно определить I в конц-ии 0,1 *мг/л*. Надежными методами обе-

вреживания I и II, основанными на ускорении их гидролиза, являются: 1) обработка воды гипохлоритом дозами 100 *мг/л* (в пересчете на активный Cl) с последующим дехлорированием активным углем; 2) повышение pH до ∼10 (добавка Na_2CO_3, $Mg(OH)_2$ или $Ca(OH)_2$) с последующим коагулированием, фильтрованием и хлорированием. Обезвреживание больших кол-в воды с помощью ионитов экономически невыгодно. М. Губарь

5089. **Фторидирование воды в Чикаго. Карлайл** (Fluoridation at the Chicago Avenue pumping station. Carlisle B.), Water and Sewage Works, 1957, **104**, № 4, 150—152 (англ.)

Описано оборудование и процесс фторидирования на одной из трех станций в Чикаго производительностью 1,9 млн. *м³/сутки*. Фторидирование осуществляется H_2SiF_6; доза F 1 *мг/л*. М. Лапшин

5090. **Опреснение соленых вод. Невилл-Джонс** (Fresh water from salt water: Present position and future prospects. Neville-Jones D.), Colon. Plant and Animal Prod., 1956, **6**, № 1, 33—41 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 16493.

5091. **Известь и ее гашение. Лордли** (Lime and lime slaking. Lordley H. E.), Water and Sewage Works, 1956, **103**, № 12, 554—557 (англ.)

По экономич. соображениям при водоподготовке выгодно применение негашеной извести с гашением ее непосредственно перед введением в воду. Целесообразно сухое дозирование извести весовыми дозаторами и гашение ее в спец. баках с механич. перемешиванием — известегасителях (I). Для уменьшения объема I применяется подогрев поступающей в них воды до 70—80°, так как выделяющегося при гашении извести тепла (273 *кал/г*) недостаточно для поддержания оптимальной т-ры процесса. I герметизированы, пары и пыль из них отсасываются. На подаче воды в I устанавливается ротаметр. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 33359. В. Клячко

5092. **Докотловое умягчение воды на судах речного флота. Тув И. А.**, Тр. Центр. н.-и. ин-та речн. флота, 1957, вып. 35, 142—175

Результаты испытаний водоумягчительных установок на судах речного флота, оборудованных паровыми котлами КВ-5 и КВ-3 с давлением пара 18 *кг/см²*, показали, что как при схеме частичного Na-катионирования, так и при схеме содово-регенеративного умягчения воды удается обеспечить паровые котлы питательной водой удовлетворительного качества. Приведены результаты испытаний водоумягчительных установок на 3 судах речного флота. Даны рекомендации по улучшению их работы. В. Клячко

5093. **Эффективная эксплуатация фильтровальных и натрий-катионитных установок. Хинич** (How to keep filter and sodium zeolite systems operating efficiently. Hinich R. E.), Plant, 1957, **15**, № 2, 55—57 (англ.)

Рассмотрены наиболее распространенные причины ухудшения эффективности работы осветлительных и катионитных фильтров и даны рекомендации по их устранению. А. Мамет

5094. **Удаление кремнекислоты из воды для питания паровых котлов. Папарелле** (L'eliminazione della silice dall'acqua di alimentazione dei generatori di vapore. Paparelle G. A.), Materie plast., 1957, **23**, № 5, 361—366 (итал.)

Приведены нормы допустимого кремнесодержания воды и изложены основы магнезиального и ионитного методов обескремнивания. М. Лапшин

5095. **Метод расчета вакуумных дегазаторов. Кастальский А. А.**, Водоснабжение и сан. техника, 1957, № 2, 32—36

Исследован процесс удаления из воды (10—20°) растворенных CO_2 и O_2 в вакуумном дегазаторе с насадкой из колец Рашига. При плотности орошения 1—30 *м³/м²* в час конц-ия O_2 снижалась с 5,6—10,3 до 0—0,84 *мг/л*, конц-ия CO_2 — с 4,8—23,7 до 0,7—14,1 *мг/л*. При вакууме в дегазаторе, соответствующем точке кипения воды при этой т-ре, необходимая площадь поверхности насадки F может быть определена по ф-ле: $F = G/\Delta C_{ср} K$, где G — кол-во десорбированного газа, *кг/час*; $\Delta C_{ср}$ — средняя движущая сила процесса десорбции; K — общий коэф. десорбции газа. Приведены графики для определения $\Delta C_{ср}$ и K для различных начальных и конечных конц-ий O_2 и CO_2 и для различных плотностей орошения. Величина K линейно возрастает с увеличением плотности орошения и т-ры воды. В. Клячко

5096. **Влияние ультразвука (частота 800*кгц/сек*) на окисляемость питьевой воды. Глигориевич, Будимирович, Хргович** (Утицај ултра-звука (фреквенције 800 Kc/S) на утрошак $KMnO_4$ у води за пиће. Глигоријевић J., Будимировић M., Хрговић H.), Acta veterin., 1956, **6**, № 1; 43—48 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Образцы воды Белградского водопровода подвергались действию ультразвука (УЗ) с частотой 800 *кгц/сек*, интенсивностью 0,5—1,25 *вт/см²* в течение 3—20 мин. Установлено, что окисляемость воды после УЗ-облучения повышается, достигая некоторого максимума. pH воды не изменяется. Сделано предположение, что УЗ действует на грубодисперсные примеси воды, диспергируя их. А. Смирнов

5097. **К вопросу о солесодержании пара барабанных котлов. Шуман** (Zur Frage des Salzgehalts im Dampf aus Trommelkesseln. Schumann E.), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1957, **9**, № 3, 137—141. Diskuss. 141—142 (нем.)

Указывается, что солесодержание пара котлов среднего давления, обусловленное истинной растворимостью примесей котловой воды, как правило, незначительно по сравнению с общим солесодержанием. Подчеркивается необходимость улучшения конструкций внутрикотловых сепарационных устройств. О. М.

5098. **Снижение стоимости обработки воды при применении гидразина. Вудуорд** (Hydrazine cuts water treating costs. Woodward E. R.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 12, 208—210 (англ.)

Отмечены преимущества обескислороживания воды гидразином по сравнению с сульфитированием. В 1955 г. гидразин применялся на 54 станциях и 13 отопительных системах (в последних с периодич. дозированием). Рекомендуется применение 35%-ного р-ра. А. Мамет

5099. **Применение радиоактивных изотопов при исследовании внутрикотловых процессов. Татаринов Б. П.**, Вестн. Всес. н.-и. ин-та ж.-д. трансп., 1957, № 1, 18—22

Приведены данные опытов по уносу солей с водяным паром, проведенных с применением радиоактивных изотопов. Даны указания по методике исследования и рассмотрена целесообразность применения радиоактивных изотопов в данной области. О. Мартынова

5100. **Использование конденсата пара в качестве питательной воды. Нолл, Риверс** (Re-use of steam condensate as boiler feedwater. Noll D. E., Rivers H. M.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 12, 2146—2150 (англ.)

Для предотвращения коррозии металла под действием конденсата пара рекомендуются следующие мероприятия. 1. Изменения в схеме водоподготовки, в результате которых снижается конц-ия CO_2 и O_2 в паре (замена соды едким натром; снижение конц-ии CO_3^{2-}

в добавочной воде путем ее подкисления, H — катионирования, обессоливания, Cl-анионирования; хорошая термич. деаэрация; хим. обескислороживание). 2. Устранение присосов воздуха в вакуумной части пароводяного цикла, хорошая вентиляция парового пространства подогревателей, отсос воздуха из конденсаторов турбин; деаэрация конденсата. 3. Ввод в питательную или котловую воду, или в паропровод летучих в-в (NH_3, циклогексиламин, морфолин, октадециламин и др.), повышающих pH конденсата или образующих защитную пленку на поверхности металла, соприкасающегося с конденсатом. Многие станции успешно применяют NH_3, не наблюдая коррозии Cu-сплавов. Циклогексиламин и морфолин успешно применяются на электростанциях для защиты металла от действия малых конц-ий CO_2 (но не O_2). Их применение возможно при т-рах пара до 560°. При высокой конц-ии CO_2 и наличии O_2 применяются пленкообразующие амины типа октадециламина. Применение этих аминов (2—3 *кг* на 1000 *т* пара) снижало скорость коррозии стальных пластинок в обратных конденсатопроводах до нескольких *мг/дм²* в сутки (вместо ~ 150 *мг/дм²* в сутки без ввода аминов). Скорость коррозии медных пластинок снижается при этом с 10 до нескольких десятых *мг/дм²* в сутки. Эти амины применяются при давлениях до 90 *атм* и т-ре до 500°. 4. Предотвращение присосов охлаждающей воды в конденсат (применение конденсаторных трубок из устойчивого металла). Контроль присосов следует вести по электропроводности конденсата. А. Мамет

5101. **Исследование котловой воды. Махер** (Kesselwasseruntersuchungen. Macher Lorand), Alkohol-Ind., 1957, 70, № 8, 201—203; № 9, 226—228 (нем.)

Приведены указания по корректированию водн. режима котлов низкого давления на основе данных анализа котловой воды. М. Лапшин

5102. **Осветление, умягчение и дегазация воды в современных водоочистных сооружениях малой производительности. Агранонник Е. З.** В сб.: 15-я научн. конференция Ленингр. инж.-строит. ин-та, Л., 1957, 237—242

Рассмотрен вопрос о выборе рациональной схемы подготовки воды для промышленных котельных с котлами ДКВ-10—13 и ДКВ-6,5—13. Технико-экономич. анализом установлено, что для котельных с 95%-ным возвратом конденсата при 5%-ной продувке и исходной воде со щелочностью < 9 *мг-экв/л* может быть применено Na-катионирование. Для котельных с возвратом конденсата 70% при 5%-ной продувке Na-катионирование применимо при щелочности исходной воды ≤ 6 *мг-экв/л*. При большей щелочности исходной воды рекомендуется совместное NH_3-Na-катионирование. В. Клячко

5103. **Упрощение обработки котловой воды. Брук** (Simplify boiler water treatment. Brooke Maxey), Petrol. Refiner, 1956, 35, № 11, 193—196 (англ.)

Рассмотрены основные методы докотловой обработки воды, применяемые для предотвращения коррозии, накипеобразования и загрязнения пара. Указаны области применения и достигаемый эффект. Составлены таблицы оптимального состава котловой и питательной воды для котлов различного давления и при разных размерах непрерывной продувки (1—10%). Приведены примеры выбора методов обработки котловой, питательной и добавочной воды. А. Мамет

5104. **Обработка системы охлаждающей воды. Диллиплейн, Хёр, Ригли** (Cooling — water treatment pays off. Dilliplane R. J. W., Hur J. J., Wrigley D. A.), Proc. Amer. Petrol. Inst., 1955, Sec. 3, 35, 110—115 (англ.)

На одном нефтеперерабатывающем з-де в оборотную систему охлаждающей воды для защиты от накипеобразования и коррозии вводится $(NaPO_3)_6$, конц-ия которого поддерживается 8—10 *мг/л*. При этом интенсивность коррозии снизилась на 64—85%, улучшилась работа конденсаторов перегонных колонн и снизилась т-ра охлаждаемого перед компрессорами газа, что обусловило экономию топлива на 15—25%. Эта экономия в ~ 3 раза превышает затраты на обработку охлаждающей воды. Г. Крушель

5105. **Вода, применяемая для нужд химической промышленности. Тэрасима** (工業用水について. 寺[illegible]雄), 最近の化學工學, Сайкин-но кагаку когаку, 1955, Токио, 1955, 143—162 (японск.)

5106. **Удаление и использование бытовых сточных вод. Сооружения для осветления и очистки сточной воды. Пёпель** (Beseitigung und Verwertung von kommunalen Abwässern. Apparate für das Klären und Reinigen des Abwassers. Pöpel Franz), VDI-Zeitschrift, 1957, 99, № 1, 15—21 (нем.)

Описаны конструкции сооружений для механич. и биохим. очистки СВ, применяемые в США и ФРГ. Для удаления грубодисперсных примесей применяют решетки (Р) с механич. удалением осадка, барабанные Р и полукруглые Р, совмещенные с роторным размельчителем, работающим по принципу молотковой дробилки. Широкое применение находят аэрируемые песколовки, которые могут использоваться также и для других целей (напр., для аэрирования СВ с избыточным активным илом или для улавливания масел). П. Кандас

5107. **Примеси сточных вод города Мальмё. Мёллер** (Schmutzstoffe im Malmöer Abwasser. Möller Bo), Gesundh.-Ingr, 1957, 78, № 7-8, 112—113 (нем.)

Приведены данные об изменении расхода СВ в течение суток, о кол-ве выделяемого осадка, конц-ии растворенных, и тонущих и взвешенных грубодисперсных примесей, а также данные о кинетике осаждения последних. М. Лапшин

5108. **Биохимическое окисление некоторых органических соединений. Хатфилд** (Biological oxidation of some organic compounds. Hatfield Richard), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 2, 192—196 (англ.)

Исследовалось биохим. окисление (БО) 23 органич. соединений, встречающихся в СВ предприятий хим. пром-сти. Определялась скорость снижения БПК, ХПК и конц-ии окисляемого в-ва в процессе аэрирования. Первичные и вторичные спирты и альдегиды легко окисляются биохимически в течение 4 часов аэрирования с высоким % снижения БПК и ХПК. Третичные спирты, метилал и гликоли окисляются трудно. Степень акклиматизации ила сильно влияет на скорость БО. Некоторые соединения (напр., ацетон) для неакклиматизированных микроогранизмов токсичны в конц-ии > 2 *мг/л*. В этих случаях для наблюдения за скоростью окисления целесообразно использовать ХПК. О. Болотина

5109. **Почвенные биохимические методы очистки сточных вод. Барс** (L'épuration biologique dans le sol des eaux polluées. Baars J. K.), Bull. Centre belge étude et docum. eaux, 1957, № 36, 75—82 (франц.)

Краткие сведения о процессах минерализации хим. и биологич. загрязнений, вносимых в почву со СВ. М. Лапшин

5110. **Проблема синтетических детергентов при очистке бытовых сточных вод. Мак-Ларен** (The detergent problem in sewage treatment. MacLaren James F.), Municip. Utilities Mag., 1956, 94, № 12, 22—24, 29—30, 32 (англ.)

Результатом наличия в СВ синтетич. детергентов (СД) является пенообразование, которое может подавляться наличием определенного минимума (600—2000 *мг/л*) активного ила. Особенно интенсивное

вспенивание имеет место в последних секциях аэротенков. Ступенчатое аэрирование в этом случае предпочтительнее, чем обычное и так называемое модифицированное (РЖХим, 1957, 16 516), при которых процесс очистки идет при низких конц-иях активного ила. Вместе с пеной уносятся хлопья активного ила, что ухудшает условия очистки СВ. Некоторые СД не поддаются биохим. разложению и оказывают токсичное действие на активный ил. Имеются данные о сокращении газоотдачи при сбраживании осадков. Для предупреждения пенообразования практикуется разбрызгивание на поверхности аэротенка воды и введение пеногасителей (органич. и кремнеорганич. соединения) в конц-иях 0,1—1,5 *мг/л*. Вследствие дороговизны рекомендуется периодич. введение их в сочетании с разбрызгиванием. С. Конобеев

5111. **Влияние синтетических детергентов на очистку бытовых сточных вод. Манн, Херберт** (Some observations of the effect of synthetic detergents on the treatment of sewage. Mann H., Herbert D. W. M.), Water and Sanit. Engr, 1957, 6, № 5, 206—209 (англ.)

В лабор. условиях проводились опыты по влиянию на биохим. очистку бытовых СВ наличия синтетич. детергентов (СД) типа алкиларилсульфокислот в конц-ии 26,5 *мг/л*. По истечении 10 недель при установившемся режиме работы биофильтра снижение конц-ии СД составляло 53—72%. По сравнению с контролем (СВ без СД) не обнаружено существенной разницы БКП, а также конц-ии NH_3 и окисленного N в очищ. СВ. Отмечается более быстрое осаждение грубодисперсных примесей при добавлении СД к СВ. Опыты с очисткой СВ в аэротенках указывают на снижение эффекта очистки с повышением конц-ии СД в СВ: при изменении конц-ии СД с 20 до 80 *мг/л* эффект снижения БПК изменялся с $\sim$90 до $\sim$82%, эффект снижения перманганатной окисляемости — с 70 до 35%. С. Конобеев

5112. **Исследование на действующих сооружениях влияния синтетических детергентов (типа алкилбензолсульфокислот) на очистку бытовых сточных вод. Рейбоулд, Томпсон** (Some large-scale investigations on the influence of alkyl benzene sulphonate detergents on sewage purification. Raybould R. D., Thompson L. H.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1956, № 1, 12—24. Discuss., 24—35 (англ.)

Опыты проводились с Tide (I), содержащим 20% алкилбензолсульфокислоты, а кроме того Na_2SO_4, полифосфаты, силикаты, карбоксиметилцеллюлозу и алифатич. амиды, и с Santomerse (II), содержащим $\sim$40% алкилбензолсульфокислоты (остальное Na_2SO_4). Синтетич. детергенты (СД) вводились в отстоенные СВ в конц-ии 10—20 *мг/л*. Установлено, что СД не производят серьезного тормозящего действия на отстаивание СВ. В жесткой воде замена мыла СД сказывается в уменьшении конц-ии грубодисперсных примесей. Чем эффективнее СД, тем большее тормозящее действие производит он на процесс очистки. Влияние I и II было особенно заметно в зимний период при наибольшей конц-ии СВ и наименьшей эффективности работы очистных сооружений. Действие СД усугублялось присутствием промышленных СВ (от газификации топлива), а также наличием конструктивных элементов, способствовавших турбулентному движению СВ в аэротенках, вызывающему пенообразование. В процессе очистки СВ на биофильтрах разрушалось $\sim$60% II и 26—39% I. При очистке в аэротенках — 85—88% II и 60% I. Активный ил СВ, содержавших II, имел в $\sim$2,5—3 раза больший объем по сравнению с несодержащими его. Активный ил СВ, содержащих I, в некоторых случаях имел меньший объем. Анаэробное сбраживание осадков показало, что содержащийся в СД Na_2SO_4 тормозит процесс (до 15 недель для II и до 35 недель для I). После периода торможения газоотдача достигает 85—90% газоотдачи осадка бытовых СВ. В результате сбраживания разрушается 15—20% СД, содержащихся в свежем осадке. С. Конобеев

5113. **Высокий солевой состав бытовых сточных вод делает невозможным использование их для целей орошения. Гаймон** (Sewage salinity prevents use of effluent for golf course irrigation. Guymon Boyd E.), Wastes Engng, 1957, 28, № 2, 80—83 (англ.)

Так как г. Коронадо (Калифорния) испытывает острый недостаток в пресной воде, предполагалось использовать очищ. бытовые СВ для орошения, однако в связи с их повышенной соленостью этот вариант не мог быть осуществлен. Причинами высокого солевого состава СВ являются: 1) инфильтрация воды океана в канализационные каналы под влиянием подпора в часы приливов, особенно в ночное время при миним. расходах СВ; 2) сброс в канализацию отходов от индивидуальных станций умягчения питьевой воды. С. Конобеев

5114. **Пруды для очистки необработанных бытовых сточных вод. Гопкинс, Нил** (Raw sewage lagoons. Hopkins Glen J., Neel Joe K.), Water and Sewage Works, 1956, 103, № 12, 566—570 (англ.)

На 1/I—1956 г. в США общее число прудов для очистки СВ достигало 100. Пруды используются населенными пунктами с числом жителей 150—10 000 человек. Нагрузка на 1 *га* пруда (глубиной 1,2 *м*) 18—22,5 *кг/сутки* по БПК (250 человек). В отдельных случаях она может быть увеличена в 10 раз. Ряд старых прудов принимает СВ после предварительной их обработки в септиктенках, в тенках Имгоффа, на ситах, в отстойниках, метантенках, аэротенках или хим. очищ. СВ. Удовлетворительных результатов можно достигнуть и при напуске в пруды необработанных СВ. Существенные условия для правильной работы прудов — непроницаемость дна и стенок и устойчивость последних к волновым и эрозионным воздействиям. Цветение и наличие прикрепленных форм водорослей сокращают полезный объем пруда и нарушают нормальную циркуляцию воды. Пруды значительно (на $\sim$95%) снижают кол-во бактерий. Активность процессов в прудах зависит от конц-ии растворенного O_2 и затормаживается в зимний период (снижение БПК в зимний период 32%, в летний 90%). Пруды особенно целесообразны для маленьких поселков и городов. С. Конобеев

5115. **Очистка сточных вод на биофильтрах. Пённингер** (Biologische Abwasserreinigung durch Tropfkörper. Pönninger R.), Gesundh.-Ingr, 1957, 78, № 5—6, 75—80 (нем.)

Для устранения неполадок в работе биофильтров (Б) (заиление, биологич. обрастание поверхности, неравномерность нагрузки) рекомендуются: введение рециркуляции; перемежающееся фильтрование; повышение высоты Б, позволяющее увеличить нагрузку СВ на его поверхность. Последний вид Б получил развитие в Германии и Австрии. Б рассчитывается на максим. суточный расход СВ и неполную работу в течение суток. Примерно 40% времени Б отдыхает (переработка накопившегося в Б органич. материала). Описан Б с искусств. вентиляцией (высота 4 *м*). Максим. нагрузка на Б 4,2 объема СВ на 1 объем Б в сутки. Скорость фильтрования 0,7 *м/час*. Снижение $БПК_5$ с 150—255 до 5—54 *мг/л*. С. Конобеев

5116. **Поглощение кислорода в процессе очистки сточных вод на биофильтрах. Зейл, Малан, Стандер** (Oxygen uptake during the biological filtration of sewage. Zyl P. C. N. van, Malan

W. C., **Stander** G. J.), Water and Sanit. Engr, 1957, **6**, № 6, 263—264, 267 (англ.)

Для выявления влияния искусств. вентиляции биофильтра (Б) на кол-во O_2, поглощаемого жидкостью, были проведены исследования на лабор. модели Б (асбестовая труба, внутренний диам. 10 *см*, высота загрузки 1,2 *м*, нагрузка $\sim$ 1 $м^3$ жидкости на 1 $м^3$ сооружения в сутки). Установлено, что при $\sim$ 100%-ном дефиците O_2 (р-р Na_2SO_4 с катализатором) при естественной вентиляции в жидкость может подступить максимально $\sim$ 600 *мг/л* O_2. Повышение поглощения O_2 под влиянием искусств. вентиляции начинает наблюдаться только в том случае, когда жидкость способна поглотить $>$ 400 *мг/л* O_2. В аналогично проведенных опытах с бытовыми СВ найдено, что потребление ими O_2 в процессе фильтрования $\leqslant$ 160 *мг/л*. Исходя из этих данных, автор считает, что искусств. вентиляция Б может быть нужна лишь при условии, что потребление O_2 СВ превышает 400 *мг/л*. Для интенсивной нитрификации необходимо, чтобы конц-ия O_2 в воздухе была $\geqslant$ 7%. Подчеркивается необходимость устранения мертвых пространств в Б. Низкую конц-ию растворенного O_2 ($<$ 2,5 *мг/л*), обычно наблюдаемую в СВ, очищ. на Б, автор объясняет следующим. Процесс окисления протекает только на поверхности раздела жидкость — твердая фаза, где и создается дефицит O_2, в то время как на поверхности раздела жидкость — газ СВ насыщены O_2 и дальнейшее растворение его (зависящее от скорости диффузии O_2 в жидкости) протекает крайне медленно. М. Лапшин

5117. Песчаные фильтры перемежающегося действия и их биология. Калавей (Intermittent sand filters and their biology. **Calaway Wilson** T.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, **29**, № 1, 1—5 (англ.)

Песчаные фильтры имеют ряд преимуществ по сравнению с другими сооружениями для биохим. очистки СВ: хорошо очищают СВ после септиков или эмшерских колодцев; не требуют тщательного надзора; не имеют механич. оборудования; не требуют большого напора; хорошо удаляют бактерий; не требуют сооружений для обработки активного ила. Недостатками песчаных фильтров является большая их площадь (в 20 раз большая, чем биофильтров), сильное влияние температурных и погодных условий на работу, необходимость периодич. рыхления и замены верхнего слоя песка. Очистка СВ песчаным фильтром обусловлена развитием в нем зооглейных бактерий. Положительное влияние на работу фильтра оказывает развитие на нем протозоа и олигохет, которые перерабатывают илы и поддерживают поверхность фильтра рыхлой и активной. В. Клячко

5118. К вопросу о биологической очистке сточных вод в аэротенках с механической аэрацией. Соломахин И. И. В сб.: 15-я научн. конференция Ленингр. инж.-строит. ин-та, Л., 1957, 252—256

Приводятся данные испытания простейших механич. аэраторов (МА) на опытной установке. В качестве МА применялись укрепляемые на горизонтальный вал сменные мешалки 4 различных типов. Аэратор, вращаясь, перемешивает жидкость и создает турбулентный поток ее вдоль извилистого коридора со скоростью 0,1—1,5 *м/сек*. Лучшие показатели по растворению O_2 (152 *мг/л час* O_2 при 75 об/мин) дали мешалки из металлич. решеток и деревянные лопатки шириной 10 *см* (120 *мг/л час* O_2 при 40 об/мин). Аэротенки с МА, отличаясь простотой в строительстве и эксплуатации, рекомендуются для биохим. очистки СВ небольших предприятий и населенных пунктов. О. Болотина

5119. Обеззараживание сточных вод. Шульц-Фалькенхайн (Desinfektion von Abwasser. **Schulz-Falkenhain** H.), Molk.-und Käser.-Ztg, 1957, **8**, № 9, 255—258 (нем.)

Доза хлора, применяемая для обеззараживания СВ, зависит от конц-ии в них органич. примесей и колеблется от 5 до 100 *г/м³*. При обеззараживании СВ инфекционных отделений больниц целесообразно применять термич. метод, позволяющий уничтожать все болезнетворные бактерии. Осадки СВ туберкулезных больниц рекомендуется обрабатывать $Ca(OH)_2$ (10 *кг/м³*). Л. Фальковская

5120. Сооружения для очистки сточных вод, обслуживающие воздушные силы США. Корузо (Wastes treatment facilities at United States Air Force installations. **Koruzo John** E.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, **29**, № 3, 281—286 (англ.)

5121. Оборудование станции очистки бытовых сточных вод в Порт-Клинтон, Огайо. Хауэнстейн (Sewage treatment facilities at Port Clinton, Ohio. **Hauenstein** H. W.), Water and Sewage Works, 1957, **104**, № 3, 123—127 (англ.)

5122. Обработка промышленных сточных вод в Модесто (Калифорния). Рей (Industrial waste treatment at Modesto, California. **Ray Marvin**), Sewage and Industr. Wastes, 1957, **29**, № 3, 287—291 (англ.)

Описаны работы, проведенные на опытной установке по совместной очистке бытовых и промышленных СВ. М. Лапшин

5123. Опыт очистки сточных вод свинцово-цинковых обогатительных фабрик от цианистых соединений хлорной известью. Милованов Л. В., Краснов Б. П., Корнеева В. С., Цветн. металлы, 1957, № 2, 1—5

На опытной установке, работающей с хлорной известью, установлено, что активный Cl должен быть взят в 20—40%-ном избытке по отношению к теоретически потребному (при времени контакта 10—15 мин.). В этих условиях конц-ия комплексных цианидов Cu через 5 мин. контакта снижалась с 250—300 до 0,4—0,9 *мг/л*, а через 10 мин.— до следов (конц-ия остаточного активного Cl составляла 100 *мг/л*). При более продолжительном времени хлорирования окисляются и крезолы (снижение конц-ии с 0,62 до 0,07 *мг/л* через 1 час контакта). Даны рекомендации технологич. схемы установки и утилизации осадка, содержащего Cu, выделенную из медно-цианидного комплекса. Л. Милованов

5124. Окисление кислородом воздуха сульфидов, содержащихся в производственных сточных водах и в отработанных щелочных растворах нефтеперерабатывающего завода. Смит (Ridding process waters and caustic solutions of sulfides. **Smith** A. G.), Oil and Gas J., 1956, **54**, № 62, 95—96, 98—99 (англ.)

Метод основан на окислении сульфидов в тиосульфаты при повышенной т-ре и давлении согласно ур-ниям: $2S^{2-} + 2O_2 + H_2O \rightarrow S_2O_3^{2-} + 2OH^-$; $2HS^- + 2O_2 \rightarrow S_2O_3^{2-} + H_2O$. Теоретически на 1 *г* сульфидов требуется 1 *г* O_2. Практически ход процесса и расход воздуха зависит от характера СВ, а также от т-ры и давления (возможность дальнейшего окисления $S_2O_3^{2-}$ в SO_4^{2-}). С увеличением т-ры скорость окисления сульфидов Na возрастает, сульфидов NH_4 достигает максимума при т-ре $\sim$ 93°, так как дальнейшее повышение т-ры вызывает усиленный гидролиз и переход H_2S в газовую фазу, в которой скорость окисления мала. Увеличение давления повышает скорость окисления. Процесс осуществляется по следующей схеме. Воздух (давл. $\sim$ 7 *ат*) и греющий пар (давл. $\sim$ 14 *ат*) подаются в питательную линию для обрабатываемой жидкости и смесь поступает в колонку, где осуществляется окисление. Выходящая из колонки пароводяная смесь охлаждается и направляется в разделитель: газы идут на сжигание, жидкость — в кана-

лизацию. В зависимости от состава СВ режим работы колонок различен: окисление отработанных щел. р-ров с конц-ией сульфидов Na 50 *г/л* ведется при 117° и давл. 2,5 *ат*, избыток воздуха 150%; окисление СВ термич. и каталитич. крекинга, содержащих сульфиды NH_4 в конц-ии 7 *г/л* при 33° и 4,2 *ат*, избыток воздуха 210%; СВ от дистилляции сырой нефти, содержащие сульфиды NH_4 и Na в конц-ии 0,7 *г/л* при 63° и 0,7 *ат*, избыток воздуха 130%. Применение катализаторов (дубильных к-т, пикрата и пикромата Na, фенолов) не экономично. Для лучшего распределения воздуха предпочтительны высокие колонки небольшого диаметра. Механич. перемешивание жидкости не оправдывает затрат на дополнительное оборудование.
С. Конобеев

5125. **Биохимическое окисление промышленных сточных вод нефтеперерабатывающих заводов на градирнях охлаждающих систем.** **Элкин, Молер, Камник** (Biological oxidation of oil refinery wastes in cooling tower systems. Elkin Harold F., Mohler Edward F., Jr, Kumnick Lawrence R.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, **28**, № 12, 1475—1483 (англ.)

На з-де Sun Oil Company в Толедо (Огайо, США) применена оборотная система для ~ 360 *м³/час* промышленных СВ (48 *м³/час* сульфидсодержащих СВ после отгонки сульфидов и меркаптанов, 96 *м³/час* конденсата от операций, связанных с потреблением пара; 72 *м³/час* слабощел. СВ; 144 *м³/час* дождевых и инфильтрационных вод). СВ поступают в нефтеловушку системы Американского нефтяного института, а затем в пруд (емк. ~ 32 000 *м³*), из которого они подаются на вентиляционную градирню. 3-годичные наблюдения за работой градирни показали, что уже после нескольких часов работы в СВ развились колонии бактерий, разрушавших > 99% фенола (при конц-ии его в СВ 70 *мг/л*). Бактерии относились к группе гетеротрофных мезофильных бактерий, активно развивающихся в пределах 16—38°. ХПК СВ при этом снижалось в среднем на 89% (максим. ХПК СВ до очистки 540 *мг/л*). В СВ присутствовали соли NH_4^+ и фосфаты (для предупреждения коррозии и образования отложений в охлаждающую воду вводился полифосфат натрия). Для предотвращения отложений на теплообменной охлаждающей аппаратуре вначале производились обратные промывки трубок конденсаторов, а также периодич. (1 раз в неделю) хлорирование. После 6 недель такая обработка была прекращена, так как зарастаний не наблюдалось. В связи с наличием некоторого кол-ва органич. примесей СВ являются менее агрессивными для металла, чем насыщ. O_2. При использовании СВ в обороте необходимо учитывать отрицательное влияние на очистку щел. и загрязненных нефтепродуктами СВ.
С. Конобеев

5126. **Обработка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. Материалы для строительства очистных сооружений.** **Ролингс** (Treating refinery effluents. Materials for the construction of the plant. Rawlings E. G.), Petroleum, 1957, **20**, № 4, 125—128 (англ.)

Рассмотрены методы очистки и применяемые конструкционные материалы для очистных сооружений. Учитывая хим., физ. и механич. воздействие СВ, рекомендуется в качестве футеровки применять кислотостойкий кирпич с вяжущим на основе фурановых смол. В отдельных случаях, напр. при воздействии HF, хорошие результаты дают футеровочные угольные плитки на вяжущем с наполнителем из угля. В. Л.

5127. **Новая станция очистки сточных вод компании Union Oil.** **Браун, Саблетт** (Union Oil Company builds new waste water facilities. Brown Gordon W., Sublett James E.), Industr. Wastes, 1957, **2**, № 1, 6—8 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 27878.

5128. **Сточные воды газовых заводов и их обработка перед спуском в городскую канализацию.**— (Gas works effluents and their disposal by discharge to public sewers.—), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1956, № 1, 5—11 (англ.)

Ввиду затруднений при очистке СВ газовых з-дов указывается на необходимость изменения технологич. процесса получения газа или разработки методов предварительной очистки СВ на з-дах перед сбросом их в городскую канализацию (способ, который считается наиболее экономичным и эффективным). Возможными методами предварительной очистки СВ являются: отгонка NH_3, H_2S и HCN; обесфеноливание органич. р-рителями или активным углем; разрушение тиоцианатов окислами азота. Тиоцианаты биохимически трудно окисляются и поэтому конц-ия их должна быть доведена до минимума. Ц. Роговская

5129. **Обесфеноливание подсмольной воды на Щекинском газовом заводе.** **Перемышлин В. А.**, Газ. пром-сть, 1957, № 4, 11—14

Подсмольная вода, получающаяся на з-де при газификации подмосковных бурых углей в газогенераторах с парокислородным дутьем под давлением, имеет следующий состав (в *г/л*): фенолы летучие 3,10—3,33, фенолы нелетучие 1,28—1,50, H_2S 0,569—0,729, смолы 2,0—5,19, грубодисперсные примеси 0,24—0,34, карбоновые к-ты 1,22—1,41, NH_3 4,4—4,2. СВ подвергается обесфеноливанию экстракцией смесью *н*-бутилацетата и изобутилацетата, применяемых в кол-ве 10—15% от подаваемой на экстракцию СВ. После экстракции фенолов производится отдувка H_2S. Расход воздуха 15—20 *м³/час* на 1 *м³* СВ. Конц-ия H_2S снижается до 3—5 *мг/л*. Окисление идет до элементарной S. Далее СВ поступает на биохим. очистку, имея следующий состав (в *г/л*): фенолы летучие 0,16—0,31; фенолы нелетучие 0,44—0,55; NH_3 3,42—4,02; pH 9,5—9,7. Состав смеси фенолов, выделяемых из СВ: фенольная фракция, т. кип. < 182° 7,7%, ортокрезольная фракция, т. кип. 182—192° 23,1%, мета- и паракрезольная фракция, т. кип. 192—203° 10,7%, ксиленольная фракция, т. кип. 203—240° 5,5%; остаток — 53%. Ц. Роговская

5130. **Очистка и обесфеноливание сточных вод газогенераторных станций.** **Полубояринов Г. Н.** В сб.: Газифик. твердого топлива. М., Гостоптехиздат, 1957, 205—206

Введение к серии статей. Л. М.

5131. **Очистка сточных вод установок газификации бурого и полукоксования каменного углей.** **Филиппов И. В.** В сб.: Газифик. твердого топлива. М., Гостоптехиздат, 1957, 206—214

С целью сокращения кол-ва СВ рекомендуется подсушка топлива и введение оборота воды. При больших расходах СВ и высоких конц-иях фенолов (I) рекомендуется экстракция I бутилацетатом с последующей биохим. доочисткой. Остаточная конц-ия I 0,1—0,3 *мг/л*. Перед экстрагированием СВ должны быть обессмолены отстаиванием и фильтрованием на кварцевых фильтрах. Предварительная отгонка NH_3 повышает эффект извлечения I. При небольших расходах СВ целесообразны биохим. способы. Л. Милованов

5132. **Очистка и обесфеноливание сточных вод газогенераторных станций биохимическим способом.** **Лазорин С. Н.** В сб.: Газифик. твердого топлива. М., Гостоптехиздат, 1957, 214—217

При помощи чистых культур микроорганизмов, разрушающих фенолы, могут быть очищены СВ от газификации торфа, бурого угля, древесины и др. Переменный состав СВ требует предварительного фильтро-

вания их через угольные или торфяные фильтры для удаления смол. Метод проверен на промышленных установках коксохим. з-дов. Конц-ия фенолов снижается с 420—660 до 2—5 *мг/л*. Л. Милованов

5133. **Биологическая очистка сточных вод газогенераторных станций.** **Сенатский Н. Д.** В сб.: Газифик. твердого топлива. М., Гостоптехиздат, 1957, 218—219

Применение биологич. способа очистки фенольных СВ целесообразно при расходе их 0,5—5 *м³/час* и средней конц-ии фенолов 1,5—2 *мг/л*. СВ необходимо разбавлять до конц-ии фенола 30—125 *мг/л* смешением с бытовыми СВ или чистой водой с добавлением биогенных элементов. Конц-ия фенолов снижается с 30—50 до 0,1—0,3 *мг/л* и с 100—125 до 0,5 *мг/л*. $БПК_5$ — с 450 до 25 *мг/л*. Л. Милованов

5134. **О способах очистки фенольных сточных вод.** **Кушаковский Л. Н.**, Гигиена и санитария, 1957, № 2, 78—79

Автор считает наиболее целесообразным методом обесфеноливания СВ экстракцию (эффект очистки 90%) с последующей доочисткой адсорбцией на отходах углеперерабатывающих произ-в. Л. Милованов

5135. **Обработка сточных вод цехов гальванических покрытий.** **Хосман, Китинг** (Treatment of plating wastes from computer manufacturing. Hosman L. J., Keating R. J.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 1, 34—44 (англ.)

Общий расход СВ ~ 290 *м³/час*, из них ~210 *м³/час* промывные воды, большей частью (~130 *м³/час*) от операций никелирования и очистки металла. СВ канализуются 3 сетями: 1) промывные, 2) CrO_4^{2-}-содержащие и 3) CN^--содержащие. Промывные СВ из сборного резервуара подаются на диатомитовые фильтры, работающие с добавкой активного угля (удаление органич. примесей), а затем последовательно проходят Н-катионитные и ОН-анионитные фильтры. Деминерализованная вода возвращается в произ-во. Вода от регенерации фильтров идет на нейтрализационную установку. pH ее после усреднения ~8. Содержащиеся в ней ионы тяжелых металлов выпадают в виде гидроокисей. СВ, содержащие хроматы (~36 *м³/час*), также проходят Н-катионитные и ОН-анионитные фильтры. Р-р от регенерации анионитных фильтров, содержащий Na_2CrO_4, пропускается через Н-катионитный фильтр и упаривается. H_2CrO_4 возвращается в произ-во. CN-содержащие СВ (~42 *м³/час*) обезвреживаются хлорированием в щел. среде. Содержащиеся в СВ ионы тяжелых металлов осаждаются в виде гидроокисей. Осадки, образующиеся при очистке СВ, уплотняются в концентратах и обезвоживаются на вакуум-фильтрах. С. Конобеев

5136. **Очистка сточных вод от производства полупродуктов.** **Штербачек, Таучек, Трча** (Čištění odpadních vod z výroby barvářských meziproduktů. Stěrbáček Z., Tausk P., Trča J.), Chem. průmysl, 1957, 7, № 3, 127—130 (чешск.; рез. русск., англ.)

Исходная СВ содержала (в *г/л*): нитросульфонафталин 1,2, сульфонафтиламин 16,3, другие органич. в-ва ~4, к-ты (главным образом HCl) 4,7, минер. соли (главным образом $CaSO_4$ и $MgSO_4$) ~ 70. При коагулировании СВ сульфатами Al, Fe и смесью их в соотношении 1 : 3 дозами до 1600 *мг/л* снижение окисляемости $\leqslant$ 10% (изменение pH от 7 до 9,5 не оказывало существенного влияния). Окисление MnO_2 (4 *г/л*) и Cl_2 снижало окисляемость на 27 и 35,5%. При обработке СВ активным углем (пятикратно по 20 *г/л*) окисляемость снижалась на 80%. Обработка СВ $COCl_2$ снижала окисляемость на 24%. При диазотировании СВ окисляемость снижалась на 47%. Последующее коагулирование $Al_2(SO_4)_3$ (1600 *мг/л*) и обработка активным углем (2 *г/л*) снижали окисляемость до 74,4 и 84,1%. Обработанная СВ является безвредной. Экономически метод наиболее выгоден. М. Лапшин

5137. **Очистка сточных вод шелкоткацкого производства.** **Мандзюк** (Oczyszczalnia ścieków przemysłu jedwabiu naturalnego. Mandziuk Wojciech), Gaz, woda, techn. sanit., 1956, 30, № 8, 303—305 (польск.)

Описана установка для очистки СВ по следующей схеме: коагулирование CaO и $FeSO_4$, отстаивание, обработка на высоконагружаемых биофильтрах с рециркуляцией, вторичное отстаивание. Осадок подсушивается на иловых площадках. Предусматривается снижение (в %): $БПК_5$ 97,5; окисляемость > 75; грубодисперсные примеси > 95; токсичные примеси > 91; значительно уменьшается окраска и повышается прозрачность. W. Nowakowski

5138. **Обоснование предельно допустимой концентрации сточных вод меховых производств.** **Гуськова В. Н.** (Fundamentarea ştiinţifică a concentraţiei-limită de ape reziduale provenite din întreprinderile de prelucrare a blănurilor. Guskova V. N.), An. Rom.-Sov. Ser. igienă şi organiz. sanit., 1956, 11, № 6, 52—55 (рум.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 1788.

5139. **Нитрификация при очистке сточных вод гидролизных заводов, перерабатывающих древесные отходы.** **Друблянец Э. Э., Иванова З. Т.**, Сб. тр. Всес. н.-и. ин-та гидролизн. и сульфитно-спирт. пром-сти, 1956, 5, 114—118

Наблюдения за действующими биофильтрами позволили сделать следующие выводы: 1) нитрификация на биофильтрах зависит от конц-ии аммонийных солей в СВ; 2) высокое значение $БПК_5$ (300—800 *мг/л*) не мешает образованию NO_3^- и NO_2^-, если есть избыток солей NH_4^+; 3) наличие фурфурола не оказывает вредного влияния на нитрифицирующие бактерии. М. Жукова

5140. **Очистка производственных сточных вод от фенолов.** **Гордон Л. В., Уваров И. П.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 1, 16

Проверена возможность очистки СВ лесохим. предприятий путем конденсации фенолов в кислой среде с формальдегидом, приводящей к образованию новолаков. Опыты проводились с паровым антиокислительным конденсатом, получающимся при разгонке древесной смолы и содержащим 2,3—4% фенолов. Более целесообразно сперва получать диметилольные производные фенолов, конденсируя их в щел. среде (в части СВ) с формальдегидом в соотношении 1 : 2 молям. Обработанная таким способом часть СВ добавляется к остальным и смесь подкисляется. При этом образуются трехкольчатые новолаки. Расход формальдегида при этом снижается на 1/3. Получаемые новолаки могут быть использованы для различных синтезов. Метод не обеспечивает полного удаления фенолов и требует дополнительной очистки СВ деструктивными методами. Ц. Роговская

5141. **Проблема сточных вод пищевой промышленности с точки зрения проектируемого нового закона о водном хозяйстве.** **Мюллер-Нейхауз** (Abwasser-Probleme der Nahrungsmittel-Industrie unter dem Gesichtspunkt des geplanten Wasserhauschaltsgesetzes. Müller-Neuhaus G.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 2, 106—111 (нем.)

Освещены законодательная практика ФРГ по вопросам охраны водотоков и водоемов от загрязнения промышленности СВ и современное состояние очистки СВ пищевой пром-сти. И. Марьясин

5142. **Исследование осветлителей на сточных водах Ленмясокомбината.** **Иванов Г. В.** В сб.: 15-я

научн. конференция Ленингр. инж.-строит. ин-та, Л., 1957, 245—250

Для очистки СВ мясокомбината от грубодисперсных примесей рекомендуется реконструированный осветлитель (I) диам. 6 *м*, глубиной 8 *м*, снабженный флокуляционной камерой, расположенной в середине I (диаметры оснований 2,4 и 2,8 *м*, высота 4,3 *м*, глубина погружения 4 *м*). СВ поступает в I снизу вверх через трубу диам. 250 *мм* на расстоянии 2 *мм* от поверхности. На конце иловой трубы расположен конфузор длиною 1,5 *м* и диам. 200 и 500 *мм*. Расчетный расход СВ 27,4 *л/сек*, восходящая скорость 1,2 *мм/сек*, время отстаивания 55,6 мин. При конц-ии грубодисперсных примесей 450—800 *мг/л* эффект осветления на 15—19% выше, чем у обычного отстойника.

Л. Милованов

5143. **Непрерывный термохимический способ очистки сточных вод молочных заводов. Трейбер, Бедерке, Фальк** (Ein kontinuierliches thermochemisches Verfahren zur Klärung von Molkereiabwässern. Treiber H., Bederke G., Falk B.), Molk- und Käser.-Ztg, 1957, 8, № 5, 124—128 (нем.)

Вновь разработанный способ основан на следующем. СВ нагреваются под давлением до 150°. Этим достигается их стерилизация и вызывается осаждение альбумина и глобулина. Молочный сахар при этой т-ре разрушается. Казеиновые в-ва выделяются при добавлении $CaCl_2$ и NaOH. Принципиальная схема установки следующая. СВ поступают в противоточный теплообменник (ПТ), где нагреваются до 123°. Далее СВ поступают во второй ПТ, где нагреваются до 150°, выдерживаются при этой т-ре 10 сек. и направляются в вертикальный отстойник, оборудованный дозирующей установкой (добавка $CaCl_2$ и NaOH) и приспособлением для перемешивания. Для бесперебойной работы рекомендуется иметь 2 отстойника объемом по 10 $м^3$. Очищ. таким образом СВ имеет БПК 129 *мг/л*. Из отстойника вода поступает в смеситель, где смешивается с водами от охлаждения и вместе с ними сбрасывается. Приведены ориентировочные данные о строительной стоимости и эксплуатационных расходах.

П. Кандзас

5144. **Очистка сточных вод молочной промышленности. Вежбицкий** (Oczyszczanie ścieków mleczarskich. Wierzbicki Jan), Przegl. mleczarski, 1957, 5, № 4, 11—16 (польск.)

Рассмотрены способы очистки, применяемые в основном в Англии и ФРГ. Указана аппаратура, применяемая при подаче СВ на поля орошения.

С. Яворовская

5145. **Оценка способа обработки сточных вод свеклосахарных заводов в естественных запрудах. Гопкинс, Нил, Нелсон** (Evaluation of broad field disposal of sugar beet wastes. Hopkins Glen J., Neel Joe K., Nelson Francis L.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 12, 1466—1474 (англ.)

Описана реконструкция прудов для очистки СВ свеклосахарного з-да: устройство распределительного коллектора для равномерного распределения СВ, повышение уровня и уплотнение стенок обвалования, устройство 3 отсеков вдоль протока СВ, позволившая увеличить фактич. время пребывания СВ в прудах на 11,5 час. (до 25 час.). К прудам были подключены отходы пульпы после сит и прессов. В результате очистки в прудах выходящий из них сток полностью освобождался от грубодисперсных примесей и наблюдалось снижение (в %): БПК 55; щелочности 69; $N_{аммон}$ 94,3; $N_{нитрит}\sim$ 100. Конц-ия PO_4^{3-} не изменялась. Кол-во бактерий *Coli* увеличилось. С. Конобеев

5146. **Сточные воды от получения виски и технического спирта. Джэксон** (Whisky and industrial alcohol distillery wastes. Jackson C. J.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1956, № 3, 206—214. Discuss., 215—218 (англ.)

Приведены данные о составе и расходе СВ ряда з-дов. При произ-ве виски в зависимости от исходного сырья (ячменный солод, зерновые культуры, меласса) состав СВ сильно изменяется. Рекомендуется выделять наиболее конц. СВ от дистилляции сусла ($БПК_5$ 8,7—48 *г/л*) и упаривать их для корма скота. Остальные СВ($БПК_5$ 240—420 *мг/л* O_2) после нейтр-ции известью могут очищаться на биофильтрах с эффектом снижения $БПК_5$ от 51 до 84%. Концентрат, получаемый при выпаривании остатков от дистилляции технич. спирта, не имеет питательной ценности. Рекомендуется его сжигать, а золу, при наличии в ней поташа, использовать как удобрение. Возможно его анаэробное сбраживание в термофильных условиях вместе с осадком из септиктенков с добавкой 0,16—0,20% Fe^{2+} (для связывания образующегося H_2S). Период сбраживания в среднем 21 сутки. Содержание H_2S в образующемся газе $\leqslant$0,02%.

С. Конобеев

5147. **Санитарно-гигиеническая характеристика сточных вод винных и винно-коньячных заводов Молдавской ССР. Шприцман М. Л.**, Сб. тр. Молд. н.-и. ин-та эпидемиол., микробиол. и гигиены, 1956, вып. 2, 145—156

Приведены данные о составе СВ 2 з-дов, изготовляющих, наряду с основной продукцией, виннокислый кальций.

М. Лапшин

5148. **Наличие ценных веществ в сточных водах пивоваренного производства. Поспишил** (Hodnota pivovarských odpadních vod. Pospíšil Vsévolod), Kvasný průmysl, 1957, 3, № 3, 54—56 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Приведены колич. данные о потере экстрактивных и белковых в-в со СВ. Намечены пути сокращения этих потерь, позволяющие облегчить задачу очистки СВ.

Л. Милованов

5149. **Очистка сточных вод скотных дворов ферм. Пейнтер** (Treatment of waste waters from farm premises. Painter H. A.), Water and Sanit. Engr, 1957, 6, № 6, 253—257 (англ.)

СВ от мытья помещений для скота более трудно очищаются на биофильтрах, чем бытовые СВ. Лабор. опыты коагулирования СВ $Al_2(SO_4)_3$ (528 *мг/л*) показали снижение БПК с 814 до 570 *мг/л* и перманганатной окисляемости с 357 до 186 *мг/л*. Более экономичной оказалась очистка на биофильтре с разбавлением исходных СВ очищенными (1 : 2). При этом наблюдалось снижение БПК с 130 до 10 *мг/л* и перманганатной окисляемости с 107 до 43 *мг/л*. Очистка не снижает цветности СВ.

С. Конобеев

5150. **Исследование свойств осадка при электролитической очистке сточных вод. Способы его обработки и утилизации. Поликовская Н. В.**, Тр. Горьковск. инж.-строит. ин-та, 1956, вып. 25, 191—209

Количество осадка (влажность 97—98%) при электролитич. очистке СВ в среднем равно 2,3% от кол-ва СВ. Для осаждения основной массы его при отстаивании требуется 20—30 мин. Зольность осадка в среднем 45%. 99,5% частиц имеют размер <1 *мм*. Осадок хорошо сползает по наклонной плоскости, что позволяет делать днище в отстойниках с углом наклона $\leqslant$ 30°. Не имеет гнилостного запаха, хорошо обезвоживается на иловых площадках и сбраживается в метантенках (газообразование 407 *л* на 1 *кг* беззольного в-ва). Может успешно применяться в качестве удобрения или использоваться как топливо (теплота сгорания 2725 *ккал/кг*). Зола, получаемая при сжигании, по хим. составу и свойствам близка к краскам типа мумии. При использовании осадка в качестве топлива с последующей утилизацией золы

как пигмента для изготовления красок может быть достигнут высокий экономич. эффект. П. Кандзас

5151. **Применение хлоргидрата алюминия для кондиционирования осадков бытовых сточных вод, обезвоживаемых на иловых площадках. Крандалл, Меррей, Сидлоу** (Aluminium chlorohydrate as a conditioning agent for sewage sludges applied to drying beds. Crundall S. F. W., Murray A., Sidlow R.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1956, № 1, 84—88. Discuss., 88—91 (англ.)

Хлоргидрат алюминия (I) применялся в виде р-ра, содержащего 15% Al_2O_3 и 13% Cl^-; pH 2,5—3,5; уд. в. 1,3. Лабор. опыты по кондиционированию осадка первичных отстойников, содержащего 7,7% сухого в-ва (II), показали, что при дозах I (в % на II осадка в пересчете на Al_2O_3): 0, 0,11; 0,27; 0,54; 1,1; 2,16 после 20-суточного дренирования на воронках содержание II в осадке составляло (в %): 13,5; 13,5; 14,0; 15,3; 22,7; 27,3. В опытах, проведенных в производственных условиях (содержание II в осадке 6 %) при дозах I (в %): 0; 0,55; 0,89; 2,11; содержание II в осадке после 20-суточного дренирования составляло (в %): 43,8; 41,9; 59,9; 76,8. Опыты в производственных условиях с осадком вторичных отстойников (содержание II 3%) показали, что при дозе I 1,3% через 12 суток содержание II в осадке повышается до 27,3%. Кондиционирование сброженного осадка дозой I 2,62% показало, что после 137-суточного дренирования содержание II в осадке составляет 47,0% по сравнению с 34,9% в отсутствие обработки. I не вызывает сильной коррозии и в обычно применяемых дозах не изменяет значительно pH осадка и дренажной воды. С. Конобеев

5152. **Изменение негидролизуемых соединений осадка городских сточных вод в процессе метанового распада (исследовался осадок Василеостровской насосной станции г. Ленинграда). Возная Н. Ф.** В сб.: 15-я научн. конференция Ленингр. инж.-строит. ин-та. Л., 1957, 468—470

В осадке бытовых СВ ~ 1/5 ч. приходится на долю негидролизуемых к-тами в-в. В процессе брожения относительное кол-во этих в-в увеличивается, достигая в среднем 40% от органич. массы осадка. Негидролизуемые в-ва были разделены на 2 группы: растворимые в разб. р-рах щелочей — гуминовые в-ва и не растворимые в них — лигнин. В процессе мезофильного брожения осадка наблюдалось изменение содержания гуминовых к-т (в % к органич. в-ву) с 2,8 до 22,4, лигнина с 18,3 до 12,5. Предполагается, что наряду с лигнином в осадке содержатся другие инкрустирующие в-ва, которые подвергались распаду при метановом брожении. О. Болотина

5153. **Опыты по сбраживанию осадков сточных вод. Ван-Бенеден** (Une épreuve de fermentation des boues d'egouts. Van Beneden G.), Bull. Centre belge étude et docum. eaux, 1957, № 35, 11—17 (франц.)

Описаны аппаратура и методика постановки опытов. Приведены результаты анализа осадков, взятых в различных точках, и дана характеристика их сбраживания. М. Лапшин

5154. **Исследования процесса анаэробного разложения шлама от производства вискозного волокна. Мейнк, Томашк** (Untersuchungen über den anaeroben Abbau von Viskoseschlamm. Meinck F., Thomaschk G., Schriftenreihe Vereins Wasser-Boden- und Lufthyg. Berlin-Dahlem., 1955, № 9, 31 S.) (нем.)

Лабораторными опытами, проведенными в мезофильных условиях (30°), установлено, что соли Zn^{2+} в конц-ии $\leqslant 1\%$ не влияют заметно на процесс сбраживания. При конц-ии $Zn^{2+} \geqslant 1,7\%$ процесс прекращается. Конц-ия $S \leqslant 1\%$ не оказывает заметного токсичного действия, даже если она находится в кол. состоянии. Так как в шламе отсутствуют N, K и мало соединений P, необходимо производить соответствующую подпитку. Эффект газоотдачи значительно возрастает при введении стимуляторов. Перед подачей шлама в метантенк рекомендуется его отмывка водой от легко растворимых солей Zn^{2+} с дальнейшей обработкой р-ром NaOH. Суточная загрузка вискозного шлама не должна превышать 2% от объема бытового осадка, загруженного в метантенк. Присутствие Fe^{2+} в конц-ии $\leqslant 3\%$ стимулирует развитие бактерий; в конц-ии $> 7,5\%$ вредит нормальному процессу. При соблюдении указанных условий процесс анаэробного сбраживания вискозного шлама вместе с бытовым осадком протекает с той же скоростью и с той же газоотдачей, что и одного осадка бытовых СВ. С. Конобеев

5155 К. **Загрязнение водотоков. Клейн** (Aspects of river pollution. Klein Louis. London, Butterworth Scient. Publs, 1957, xii, 621 pp., ill., 84 sh.) (англ.)

5156 К. **Очистка воды коагулянтами. Маркизов В. И. Перев. с русск.** (Oczyszczanie wody koagulantami. Markizow W. I. Tłum. z ros. Warszawa, Budown. i Archit., 1956(1957), 63 s., il., 3 zł.) (польск.)

5157 К. **Проектирование устройств для удаления из воды растворенных газов в процессе водоподготовки. Кастальский А. А.,** М., Госстройиздат, 1957, 148 стр., илл., 5 руб.

5158 К. **Обработка сточных вод. Имхофф, Фэр. Изд. 2-е** (Sewage treatment. 2nd ed. Imhoff Karl, Fair Gordon Maskew. New York — London, Chapman and Hall, 1957, vii, 338 pp., ill., 60 sh.) (англ.)

5159 Д. **Санитарная охрана источников водоснабжения от загрязнения сточными водами сланцевой промышленности (на примере комбината «Кивиыли»). Юргенсон И. А.** Автореф. дисс. канд. биол. н., Акад. мед. наук СССР, М., 1957

5160 Д. **Исследование основных факторов, определяющих эффективность процесса магнезиального обескремнивания воды. Живилова Л. М.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Всес. теплотехн. н.-и. ин-т, М., 1957

5161 П. **Водоумягчительная установка. Уэбб** (Water softening apparatus. Webb Francis H.). Пат. США 2744867, 8.05.56

Установка для индивидуального пользования состоит из ионитного фильтра, напорного бака для регенерирующего рассола (годовой запас) и системы спец. клапанов и электрич. устройства. Регенерация фильтра производится автоматически через определенные промежутки времени. Приведены схематич. чертежи установки и дано описание ее действия. А. Мамет

См. также: Анализ: Mg^{2+} 4284, 4285; жесткость 4340; Zn^{2+} 4287, B 4290, 4291; Fe 4305; NO_2^- и NO_3^- 4313; SO_4^{2-} 4321; F^- 4324; CN^- 4326, 4327. Фенолы 4262. Отбор проб СВ 4937. Физ.-хим. основы технологии: коэф. распределения фенола между водой и бутилацетатом 3946. Монослои, препятствующие испарению воды 3993. Внутрикотловые процессы: кристаллография кальций гидроксилапатита 3636. Иониты: получение 5839, 5858, 6473—6475. Кривая нейтр-ции Amberlite 4041. Утилизация и удаление отходов: СВ бумажных ф-к 6619. СВ от газификации прибалтийских сланцев 5876. Водоемы и водотоки: ионный обмен в донных отложениях 4236. Органич. в-ва природных вод 4246. Реагенты: растворимость ClO_2 в воде 3819

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

5162. **Обращение с химикалиями. Вюльферт** (Omgang med kjemikalier. Wülfert K.), Farg. og kjemikal., 1957, 6, № 1, 11—12, 15; № 4, 139—140, 143, 144; 147—148, 151; № 6, 236, 239—240 (норв.)
Описаны физ. и хим. свойства, взрыво-, огнеопасность и токсичность некоторых в-в и мероприятия по технике безопасности при обращении с O_2, O_3, S, H_2S, Mo, MoS_2, MoO_3, $Mo(CO)_6$, $MoCl_5$, W, WC, $MgWO_4$, WF_6, WO_3, U, UO_3, F_2, SiF_4, Cl_2, NaOCl, $CaOCl_2$,$HClO_2$, $NaClO_2$ и др. К. Герцфельд

5163. **Оценка и применение тестов экспозиции. II. Замечания к работе Фишеровой-Бергеровой. Бардодей, Кривуцова** (Hodnota a použití exposičních testů. II. Poznámka k práci V. Fišerové-Bergerové. Bardoděj Zdeněk, Krivucová Marie), Pracovní lékař., 1956, 8, № 3, 189—191 (чешск.)
Указано, что коллективные экспозиционные тесты (установление степени вредного действия промышленных ядов путем определения кол-ва этих в-в или соответствующих продуктов их превращения в биосферах), которые предлагает Фишерова-Бергерова, не удобны для санитарно-эпидемиологич. службы по ряду причин. Постановка индивидуальных экспозиционных тестов, напротив, является ценным дополнением к анализам воздуха производственных помещений. На основании имеющихся материалов предложено снизить предельно допустимую конц-ию трихлорэтилена в воздухе производственных помещений. Часть I см. РЖХим, 1956, 57050. Т. Бржевская

5164. **Замечания к оценке тестов экспозиции в работе Бардодея и Кривуцовой. Фишерова-Бергерова** (Poznámky k hodnotě exposičních testů k práci Bardodějově a Krivucové. Fišerová-Bergerová V.), Pracovní lékař, 1956, 8, № 3, 191—192 (чешск.)
Обосновывается положение о том, что индивидуальные биологич. тесты пригодны скорее для качеств. оценки среды, в то время как коллективные тесты, сглаживая индивидуальные различия, являются ценным гигиенич. показателем и свидетельствуют о средней конц-ии вредного в-ва в воздухе производственных помещений. Они технически более просты, чем долговременные отборы проб воздуха. Приводятся и другие возражения на замечания Бардодея и Кривуцовой. Т. Б.

5165. **Оценка и применение тестов экспозиции. III. Бардодей, Кривуцова** (Hodnota a použití exposičních testů. III. Bardoděj Zdeněk, Krivucová Marie), Pracovní lékař., 1956, 8, № 3, 193—194 (чешск.)
Рассматривается значимость экспозиционных тестов. Подтверждено, что средняя конц-ия трихлоруксусной к-ты в суточном кол-ве мочи, равная 160—180 *мг/л*, соответствует 0,4 *мг/л* трихлорэтилена в воздухе зоны дыхания. Т. Бржевская

5166. **Оценка и применение тестов экспозиции. Бардодей, Фишерова-Бергерова, Кривуцова** (Hodnota a použití exposičních testů. Bardoděj Z., Fišerová-Bergerová V., Krivucová M.), Pracovní lékař., 1956, 8, № 3, 194 (чешск.)
Указано, что биолог. экспозиционные тесты (ЭТ) должны применяться наряду с хим. анализом производственной среды. ЭТ дают представление о кол-ве поглощаемого людьми вредного в-ва не только при его вдыхании, но и при других путях поступления яда в организм. Считают, что колич. ценность ЭТ достаточна для установления относительной опасности отдельных рабочих мест. Приведены примеры определения величины экспозиции трихлорэтилена по кол-ву трихлоруксусной к-ты в моче. Т. Бржевская

5167. **Некоторые специальные меры защиты при работе с радиоактивными веществами. Камил** (Citeva măsuri speciale de protecţie la lucrul cu substanţe radioactive. Camil J.), Rev. chim., 1957, 8, № 1, 32—41 (рум.; рез. русск., нем.)
Рассмотрены мероприятия техники безопасности при работе с радиоактивными изотопами, а также соответствующие санитарно-гигиенич. и законодательные мероприятия. И. Саноцкий

5168. **Сообщение о работе печи для сжигания радиоактивных отходов. Хампсон, Хайкан, Роджер** (Basic operational report of the Argonne active waste incinerator. Hampson Donald C., Hykan Edwin H., Rodger Walton A.), U. S. Atomic Energy Chem. Comm. Rpts., 1953, ANL-5067, 70 pp. (англ.)
Печь для сжигания радиоактивных отходов эксплуатировалась в течение 20 месяцев, при этом были решены как чисто производственные, так и эксперим. задачи. За этот период было сожжено ~ 450 $м^3$ отходов; объем золы составлял 5% первоначального объема при скорости сжигания ⩽ 0,48 $м^3/час$. Получены данные для характеристики работы оборудования. Исследование отработанных газов на выходе из скруббера в атмосферу показало, что активность их, как правило, меньше активности окружающего воздуха. Фактор очистки (отношение активностей поступающего в печь материала и отходящих газов) составлял $2—3.10^7$. Проведено также экономич. исследование работы печи. Стоимость обезвреживания горючих радиоактивных отходов путем их сжигания обходится в 2 раза дешевле, чем их обезвреживание путем захоронения. О. Мартынова

5169. **Влияние алюминия на организм человека. Гигиенический обзор. Кемпбелл, Касс, Чолак, Кью** (Aluminum in the environment of man. A review of its hygienic status. Campbell Irene R., Cass Jules S., Cholak Jacob, Kehoe Robert A.), Arch. Industr. Health, 1957, 15, № 5, 359—448 (англ.)

5170. **Об опасности окиси углерода. Пелнарж** (O nebezpečí kysličníku uhelnatého. Pelnář Rudolf), Bezpečn. a hyg. práce, 1957, 7, № 3, 79—82 (чешск.)
Краткий обзор литературы. Е. Стефановский

5171. **Техника безопасности в производстве синильной кислоты способом Андруссова и в производстве и переработке цианистого натрия. Паску** (Tehnica securităţii la fabricarea acidului cianhidric prin procedeul Andrussov şi la fabricarea şi prelucrarea cianurii de sodiu. Pascu M.), Rev. chim., 1957, 8, № 1, 45—48 (рум.; рез. русск., нем.)
Рекомендации по технике безопасности во всех стадиях произ-ва HCN и NaCN. И. Саноцкий

5172. **Описание нескольких случаев профессионального отравления бромистым метилом. Марторано** (Descrizione di alguni casi di intossicazione professionale da bromuro di metile. Martorano Giuseppe), Med. lavoro, 1956, 47, № 10, 524—532 (итал.; рез. англ., нем.)
Описан случай отравления рабочего, работавшего в течение последних 6 лет с CH_3Br. Отмечены боли в области желудка, тошнота, рвота, судороги, экстрапирамидальный синдром. Среди рабочих того же цеха на протяжении последних 15 лет было еще 4 случая отравления CH_3Br. Приведена схема произ-ва, отмечены моменты, способствующие выделению CH_3Br в атмосферу рабочего помещения. Рекомендованы медицинский отбор рабочих и разъяснение им необходимых гигиенич. правил. Н. Соловьева

5173. **Профессиональные заболевания, вызванные тетрилом. Бонентн** (Tecnopatia da tetrile. Bo-

nenti Teodoro), Med. lavoro, 1956, 47, № 10, 520—523 (итал.)

Наблюдениями над 203 рабочими, занятыми заряжением детонаторов тетрилом (I) (как таковым или в смеси с графитом или стеариновокислым натрием), подтверждены данные американских и скандинавских авторов об объективных и субъективных симптомах отравления: пожелтение ладоней (во всех случаях), зуд лица (у 33%), эритематозный пузырчатый дерматит, головные боли, отсутствие аппетита и др. Приведены конц-ии пыли I в воздухе рабочих помещений. В борьбе с отравлениями I эффективным мероприятием оказалось отстранение от работы с I на 15—20 дней после каждых 3 рабочих дней. Н. Соловьева

5174. Действие нафталина на глаза. Гетти, Мариани (Alterazioni oculari da naftalina. Ricerche cliniche e sperimentali. Ghetti Giuseppe, Mariani Luigi), Med. lavoro, 1956, 47, № 10, 533—538 (итал.; рез. англ., нем.)

При медицинском обследовании 21 рабочего, работавших в течение 5 лет на предприятии по произ-ву красителей с широким применением нафталина, отмечено точечное и разлитое помутнение хрусталика глаза по его периферии. После переоборудования установки выделение вредных паров в рабочее помещение было исключено: повреждений хрусталика не наблюдалось. В опытах на 8 кроликах установлено, что только при введении нафталина через рот имели место заметные изменения хрусталика. Приведено 2 типичных клинич. случая заболевания глаз. Помещена схема модернизации установки. Н. Соловьева

5175. Токсикологический анализ воздуха в производстве фурфурола. Иоанид, Борш, Попа, Звынкэ, Стэной (Analiza toxicologică a aerului dintr-o fabrică de furfurol. Ioanid N., Borş Gh., Popa I., Zvîncă El., Stănoiu I.), Farmacia (Romîn.), 1957, 5, № 1, 18—24 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.)

Анализы показали, что конц-ии фурфурола превосходят предельно допустимые. Предлагается ряд профилактич. мероприятий. И. Саноцкий

5176. О ядовитости нефтяного битума. Оу Фэн (石油瀝青不是毒物. 歐風), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 5, 21—23 (кит.)

Современные данные не дают возможности сделать окончательного заключения о вредном влиянии нефтяных битумов на здоровье рабочих, занятых в нефтеперерабатывающей пром-сти. Хотя среди содержащихся в нефти многоядерных ароматич. углеводородов обнаружены антрацен, фенантрен и другие сравнительно сложные канцерогенные в-ва, но т-ры кипения их < 400°, вследствие чего при переработке нефти достигается практически полное удаление этих в-в из гудрона и других остаточных продуктов переработки. Это обстоятельство позволяет предполагать, что при соблюдении правил охраны труда нефтяные битумы не оказывают вредного влияния на рабочих. А. Зоннтаг

5177. Сухая перегонка дерева. Дионисие (Distilarea lemnului. Dionisie Radu), Paza incendiilor, 1956, № 1, 8—14 (рум.)

Рассмотрены технологич. процесс и огнеопасность продуктов. Перечислены правила пожарной безопасности в произ-ве и при обращении с продуктами. Г. Маркус

5178. Химическое загрязнение воздуха в современных городах. Фабр (La pollution chimique de l'air dans les cités modernes. Fabre René). Rev. pathol. gén. physiol. clin., 1956, 56, № 681, 1327—1345, Diskuss. 1346 (франц.; рез. англ., исп.)

Рассмотрены источники хим. загрязнений атмосферного воздуха городов. Отмечено высокое токсич. действие туманов, несмотря на незначительные кол-ва содержащихся в них вредных газов. Перечислены изменения в живой природе, возникающие в результате атомных и термоядерных взрывов. Приведены данные, характеризующие опасность для здоровья населения наземных испытаний атомных установок. С. Яворовская

5179. Приборы для определения содержания пыли в очищенных газах после обеспыливающих установок. Дорлейн (Geräte zur Kontrolle des Staubgehaltes von Reingasen tinger Entstaubungsanlagen. Dorleyn M.), Zement-Kalk-Gips, 1957, 10, № 4, 128—130 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны 2 прибора: мгновенного и длительного (24 часа) действия. Принцип действия 1-го прибора основан на рассеивании световых лучей, проходящих через газы, содержащие частицы пыли, и направляемых на фотоэлемент, снабженный электронным усилителем. Во 2-м приборе некоторое кол-во очищ. газа просасывается через прецизионный циклон, в котором происходит оседание пыли. О качестве работы обеспыливающей установки судят по весу скопившейся за сутки пыли. Е. Штейн

5180. Измерение уноса пыли из шахтных печей. Пеликан (Kvantitatívne meranie prachového úniku zo šachtových pecí. Pelikán J.), Stavivo, 1957, 35, № 5, 184—188 (словацк.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Описаны приборы и методы измерения уноса пыли из известковых и др. шахтных печей. М. Степанова

5181. Достижения в области улавливания дурнопахнущих веществ в производстве сульфатной целлюлозы. Тримейн (A progress report on the control of sulphate pulp mill malodours. Tremaine Breckinridge K.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, 57, № 8, 132—136 (англ.)

Обобщение практич. опыта использования спец. установок (конденсаторы, скрубберы и др.). Указано на влияние метеорологич. факторов на распространение запахов. Л. Михеева

5182. Переносные приборы для обнаружения горючих газов и паров. Колман (Portable apparatus for detecting flammable gases and vapours. Coleman E. H.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 3, 143—145; № 4, 202—207 (англ.)

Обзор переносных приборов (П) для обнаружения и измерения содержания горючих газов и паров в воздухе. П подразделяются на следующие группы: 1. Физ., основанные на измерении: а) теплопроводности; б) плотности; в) вязкости; г) скорости диффузии; д) коэф. преломления света; е) поглощении излучения (ИК- и УФ-); ж) скорости распространения звука; з) магнитных свойств; и) диэлектрич. проницаемости; к) эффекта ионизации. 2. Хим., основанные на измерении изменения объема или окраски при поглощении анализируемых газов. 3. П, основанные на измерении изменений объема, давления или теплосодержания газов при их сжигании. Последний метод наиболее точен и применяется во многих ручных газоанализаторах и автоматич. П. В этих П горючий компонент сжигается на Pt-катализаторе и после поглощения образовавшихся H_2O и CO_2 регистрируется изменение давления. Распространение получили П с измерением т-ры Pt-нити, на которой сжигается газ. Т-ра нити измеряется по изменению ее сопротивления или термопарами. На каталитич. активность Pt-нити отравляюще действует тетраэтил свинца, поэтому при измерении содержания паров этилированных топлив необходимо повышать т-ру нити. Были исследованы 7 П с Pt-нитью. Только 2 из них соответствовали требованиям, и даже лучшие образцы требуют ежедневной наладки. Более чувствительны П, в которых происходит сжигание на низкотемпературном катализаторе (гопкалит для CO

или кварцевая вата с нанесенными Pt или Pd для CH_4). Эти П могут работать без нагрева, и т-ра сжигания в них ниже т-ры воспламенения газа. Описан П, в котором скомбинированы эффекты диффузии и сжигания (газ диффундирует внутрь пористого цилиндра, где помещена накаленная нить; при этом газ сгорает, и в цилиндре понижается давление, изменение которого служит мерой конц-ии газа). Одним из наиболее распространенных П для определения наличия CH_4 является лампа Деви, с помощью которой можно определять содержание CH_4 1,25—4,5%. Имеется ряд П с использованием пламени для определения содержания горючих паров. Описан сигнализатор горючих газов и паров, в котором увеличение размеров пламени при повышении конц-ии горючих компонентов вызывает изгиб биметаллич. пластинки, замыкающей контакты цепи сигнализации. Описан сигнализатор, в котором имеется патрон, заполненный солью щел. металла и нагретый до 300°. Под действием горючего газа патрон становится электропроводящим и замыкает цепь сигнализации. Выпускаются П с цветовыми индикаторами, в которых содержание горючих примесей в воздухе определяется по изменению окраски реактива, через который просасывается исследуемый воздух. Библ. 56 назв. И. Ихлов

5183. **Испытания водоотводящих свойств добавок к сухому огнегасительному порошку. Фридрих** (Prüfung der wasserabweisen Eigenschaften von Trockenlöschpulvern. Friedrich Max), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 11, 363—364 (нем.)

Одним из основных свойств порошков для тушения пожаров является их текучесть, что обусловливает возможность подачи их к месту пожара в виде струи аналогично жидкости. При хранении порошков текучесть их уменьшается из-за влажности окружающей среды. Для сохранения текучести к порошкам добавляют различные в-ва, способные поглощать влагу. Описываются методы испытания порошков с различными добавками. Я. Дозорец

5184. **Придание огнестойкости древесине. Енцш** (Wie macht man Holz noch hitzbeständiger? Jentzsch H.), Bau, 1956, № 3, 67—68 (нем.)

Приведены кривые зависимости воспламеняемости при 320° и максим. скорости горения в *г/мин* от об. веса для различных сортов древесины, обработанной и не обработанной огнезащитными средствами. В качестве последних применялись силикаты Na и K, различные известковые шламы, а также 20%-ный водн. р-р смеси: 94% $(NH_4)_2HPO_4$ + 5% NaF + 1% некаля (Na-соли дибутил α-нафталинсульфокислоты). Е. Калиновская

5185. **Значение отключающих дверей в шахтных подъемниках во время пожара. Зенгер, Зекамп** (Das Verhalten von Abschlußtüren zu Aufzugsschächten in Brande. Saenger, Seekamp), Bauwirtschaft, 1955, 33, № 9, 895—903 (нем.)

Огнестойкие одиночные двери из огнестойких и огнеупорных материалов могут задержать пожар на 1,5 часа между этажами или отсеками, причем т-ра второй поверхности двери при этом не превышает 130°. Я. Дозорец

5186. **Защита от взрыва. Масков** (Explosiosschutz. Maskow H. M.), Umschau, 1956, 56, № 21, 647—650 (нем.)

Изложены способы защиты от взрыва при обращении с различными взрывоопасными смесями (смеси воздуха с метаном, ацетиленом, водородом, парами этилового эфира, гексана и др.). Б. Энглин

5187. **Техника безопасности при применении сжиженных газов, в частности сернистого ангидрида и хлора, на сахарных заводах. Вегнер** (Betriebsgefahren bei der Verwendung verflüssigter Gase, insbesondere von schwefliger Säure und Chlor in Zuckerfabriken. Wegner A.), Zucker, 1957, 10, № 2, 38—42 (нем.)

Даны рекомендации по безопасному обращению с сернистым ангидридом и хлором. Н. Гарденин

5188. **Несчастный случай на химическом заводе, связанный с явлением хрупкого излома. Уэлс** (Brittle fracture: a hazard in chemical plant. Wells A. A.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 4, 186—191 (англ.)

Описаны случаи аварий на хим. з-дах, связанные с разрушением аппаратуры и вызванные хрупким изломом металлов (в частности, малоуглеродистой стали), послуживших материалом для изготовления аппаратуры. Показано, что излом вызван изменением т-ры, следствием чего являлся переход металла из одной кристаллич. модификации в другую. М. Фишбейн

5189. **Предохранение от несчастных случаев на литьевых машинах. Гёрц** (Unfallverhütung an Spritzgußmaschinen. Goertz Wolfram), Kunststoff-Rundschau, 1956, 3, № 8, 317—319 (нем.)

При конструировании литьевых машин (ЛМ) вопросам техники безопасности уделялось до сих пор недостаточное внимание, что вело к росту несчастных случаев при работе на ЛМ. Разработано предписание по технике безопасности для работы на ЛМ и рекомендованы защитные устройства для ЛМ различных конструкций. В. Гринблат

См. также: Острые и хронические интоксикации тетраэтилсвинцом, спиртом и этилированным бензином 2693Бх. Схема воздухоочистки для эффективного удаления механич. пыли и загрязнений в формалиновом произ-ве 6017. Аспираторы 4456. Фотометрич. ультрамикроопред. фенола в воздухе 4363. Огнезащитные краски 6509

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 2)

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев*

5190. **Радиоактивные изотопы в промышленности. Сомер** (Radioaktive isotoper i industrien. Somer Erik), Ingr-og bygningsvaesen, 1957, 52, № 11, 189—194 (датск.)

5191. **Атомная промышленность Франции. Эрона Жюль** (フランスの原子力. ジュール. ゲロン), 化學工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1957, 10, № 1, 3—8 (японск.)

Обзор. Размещение пром-сти; произ-во D_2O и Pu. Приведены характеристики реакторов. Н. Ширяева

5192. **Использование атомной энергии в Чехословакии. Спицын В. И., Лаврухина А. К.**, Вестн. АН СССР, 1957, № 6, 76—81

5193. **Ядерное горючее. Рейсвейк-де-Йонг, Херманс** (Nucleaire grondstoffen. Rijswijk W. E. van, Hermans M. E. A.), Chem. weekbl., 1957, 53, № 20, 245—255 (гол.; рез. англ.)

Дана характеристика основных урановых и ториевых минералов; описаны некоторые технологич. процессы получения чистых соединений U и Th из руд, а также методы разделения изотопов U. В. Левин

5194. Выделение урана и меди при кислотном выщелачивании сульфидных урановых руд под давлением. Халперн, Форуорд (Separation of uranium and copper during the acid pressure leaching of sulphidic uranium ores. Halpern J., Forward F. A.), Bull. Instn Mining and Metallurgy, 1957, № 603, 181—189 (англ.)

При обработке под давлением в атмосфере O_2 водн. пульпы (Т : Ж = 1 : 1) уранинитового концентрата, богатого S ($\sim$5%), растворение U идет за счет к-ты, образующейся непосредственно в зоне р-ции при автоокислении сульфидов, в частности пирита. На 1-й стадии выщелачивания (В) при оптимальных условиях (т-ре $\sim$ 160° и давлении $O_2 \sim 0{,}7$ *кг/см²*) за 4 часа в р-р извлекается до 95% U. Степень измельчения руды не влияет существенно на скорость В; повышение давления и т-ры увеличивает скорость В. (В случае руд с более низким, напр. $\sim$ 3%, содержанием S в пульпу необходимо добавлять пирит и к-ту). Наряду с U в р-р переходит от 10 до 87% содержащейся в руде Cu. На 2-й стадии В пульпа обрабатывается в тех же условиях, что и на 1-й, но без O_2. При этом растворившаяся Cu вновь выпадает в осадок в виде CuS вследствие предполагаемой обменной р-ции: $CuSO_4 + FeS \rightarrow CuS + FeSO_4$. Из нерастворившегося остатка после двухстадийного В флотацией выделяется богатый ($\sim$44%) медный концентрат. Извлечение Cu в этот концентрат $\sim$ 95%. Л. Херсонская

5195. Получение тетрафторидов тория и урана. Каччари, Де-Леоне, Фиццотти, Габальо (Preparation of uranium and thorium tetrafluorides. Cacciari A., De Leone R., Fizzotti C., Gabaglio M.), Energia nucleare, 1956, 3, № 6, 462—470 (англ.)

Исследован процесс получения UF_4 при применении в качестве фторирующего агента и восстановителя фреона-12 — CCl_2F_2 (Ф). Найдено, что, помимо основной р-ции $UO_3 + 2CCl_2F_2 \rightarrow UF_4 + CO_2 + COCl_2 + Cl_2$, $\sim$10% UO_3 реагирует по р-ции $UO_3 + 3COCl_2 \rightarrow UCl_4 + Cl_2 + 3CO_2$; при избытке Ф UCl_4 переходит в UF_4 по р-ции: $UCl_4 + 2CCl_2F_2 \rightarrow UF_4 + 2CCl_4$. Присутствие UCl_4 в продукте нежелательно из-за его низкой т-ры плавления; для снижения содержания Cl до 0,05% достаточно иметь избыток Ф в 30%. Другой способ устранения Cl — разрушение $COCl_2$ применением смеси Ф с O_2 (4 : 1); при этом идет р-ция: $UO_3 + 2CCl_2F_2 + 0{,}5O_2 \rightarrow UF_4 + 2CO_2 + 2Cl_2$. Примесь UO_2F_2, образующаяся в этом случае, устраняется пропусканием в конце процесса чистого Ф. Общий избыток Ф при этом способе 10%. Оптимальная т-ра процесса 400°. Выше 400° частично образуется U_3O_8, дающая бо́льший выход $COCl_2$ по р-ции: $U_3O_8 + 6CCl_2F_2 \rightarrow 3UF_4 + 2Cl_2 + 4COCl_2 + 2CO_2$. Ниже 350° идет нежелательный процесс $UO_3 + CCl_2F_2 \rightarrow UO_2F_2 + COCl_2$. Приведены схемы и фотографии опытных установок для получения UF_4 по описанному способу. Средний состав получаемого продукта: UF_4 99,5—99,65%; UCl_4 0,15—0,20%; UO_2F_2 0,15—0,25%; UO_3 0,05%; общая плотность 3,7—3,8 *г/см³*. Разработан способ получения ThF_4 действием Ф на ThO_2, приготовленную низкотемпературным разложением оксалата. При 330—400° получается безводн. ThF_4 по р-ции: $ThO_2 + 2CCl_2F_2 \rightarrow ThF_4 + 2COCl_2$. Аналогично наблюдаемому в случае U идет процесс $ThO_2 + 2COCl_2 \rightarrow ThCl_4 + 2CO_2$, которому подвергаются 20% Th, а также р-ция с избытком Ф: $ThCl_4 + 2CCl_2F_2 \rightarrow ThF_4 + CCl_4$. Разработан способ получения ThF_4 в водн. среде действием NH_4F или NH_4HF_2 на нитрат Th. При добавлении NH_4F к 0,1 *M* р-ру $Th(NO_3)_4$ вначале образуется желатиноподобный осадок $ThF_4 \cdot nH_2O$, который с избытком NH_4F дает NH_4ThF_5 — быстро оседающий и хорошо фильтрующийся осадок. Аналогичный процесс идет с NH_4HF_2. Рекомендуемый режим: к 0,1 *M* $Th(NO_3)_4$ при 50—60° и начальн. pH 1,6—1,8 добавляется 2 *M* NH_4F или NH_4HF_2 до образования NH_4ThF_5. Дальнейшее превращение NH_4ThF_5 в ThF_4 происходит при 350—500°, причем низкое содержание ThO_2 (< 0,05%) в продукте достигается только проведением процесса в атмосфере Ф. Хорошие результаты получаются также при сушке $ThF_4 \cdot nH_2O$ в атмосфере Ф. При этом Ф практически не расходуется. В. Левин

5196. Образование на опытной установке продуктов деления в урано-висмутовом реакторном горючем. Рейзман, Саскайнд, Уэйд (Pilot plant generation of fission products in uranium-bismuth reactor fuel. Raseman C. J., Susskind H., Waide C. H.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 2, F86—F92 (англ.)

В опытной установке 0,08%-ный жидкий р-р U в Bi при 500° циркулировал через петлю, помещенную в ядерный реактор. По выходе из петли металл пропускали через дегазатор, где отделялись летучие продукты деления (ПД), и через экстрактор с расплавленной смесью солей, где отделялась другая группа ПД в виде хлоридов. Затем металл возвращался в реактор. В установке создавали атмосферу чистого гелия. Определена растворимость Xe в Bi при 500° и 1 *атм* — $7{,}7 \cdot 10^{-7}$ атомов Xe на 1 атом Bi. При работе с эвтектикой $MgCl_2$. NaCl—KCl коэф. распределения (отношение конц-ий в солевом расплаве к конц-ии в металле) оказались равными: U 0,03—0,06, Cs 400—1020, Ba 342—480, Sr 125, Ce 3,17—3,82, сумма редких земель 4,07—7,55, Zr 0,03—0,14, Ru 0,9, J 48—235, Po 0,73—0,76. Аналогичные данные получены с LiCl—NaCl. В. Левин

5197. Регенерация ядерного горючего. Кой (De reconditionering van nucleaire grondstoffen. Kooi J.), Chem. weekbl., 1957, 53, № 23, 297—307 (гол.; рез. англ.)

Описаны различные методы регенерации отработанного ядерного горючего и выделение Pu из облученного U. В. Левин

5198. Новые процессы, обещающие более экономичную очистку продуктов деления. Лавроский, Роджер (New processes promise more economic fission product removal. Lawroski S., Rodger W. A.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 2, F70—F71 (англ.)

Некоторые новые типы топливных элементов ядерных реакторов невозможно перерабатывать методами регенерации, основанными на экстракции р-рителями. Применимые к этим элементам новые процессы переработки основаны на следующих принципах. 1. Растворение облученного U в BF_3 с образованием UF_6, который отгоняют и очищают фракционной перегонкой. Плутоний отделяют в виде PuF_6, который затем превращают в PuF_4. 2. Сплав U—Zr растворяют в расплавленном фториде и, действуя сначала безводн. HF, а затем F_2, при этом в чистом виде выделяют UF_6. В процессах этого типа Pu не извлекают. 3. Горючее без длительного охлаждения переплавляют. При этом часть продуктов деления удаляется со шлаком или испаряется. Первые два типа процессов переработки проверены на опытных установках. В. Левин

5199. Подготовка горючего энергетических реакторов к переработке при помощи процесса, протекающего в водной среде. Саволайнен, Бланко (Preparation of power reactor fuels for aqueous processing. Savolainen J. E., Blanco R. E.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 2, F78—F81 (англ.)

Рассмотрены два метода растворения ядерного горючего, не растворимого в HNO_3 (содержащего Zr, Nb,

нержавеющую сталь в качестве компонентов сплава или материала оболочки), для последующей переработки полученного р-ра методом жидкостной экстракции. Дарекс-процесс предназначен для растворения типов горючего, содержащих нержавеющую сталь. Растворение производят в 5 *M* HNO_3 — 2 *M* HCl. Затем из р-ра удаляют HCl противоточной дистилляцией с 15,2 *M* HNO_3 и направляют его на подготовку к экстракции. Из паров извлекают HCl в ректификационной колонке. Растворение идет быстро; в газовой фазе отсутствует H_2. Аппаратуру изготовляют из Ti. Приведены схема процесса, зависимость скорости растворения от конц-ии HCl и данные по равновесию пар — жидкость в системе $HCl \cdot HNO_3 \cdot H_2O$. Цирсекс-процесс предложен для переработки горючих, содержащих Zr. В 1-м варианте горючее при 300—600° обрабатывают газообразным HCl, причем $ZnCl_4$ возгоняется, а U (или Th) переходит в хлорид, который затем растворяют в воде, освобождают от Cl^- дистилляцией указанного типа и направляют на экстракцию. По 2-му варианту горючее растворяют в расплавленном NH_4AlCl_4 при продувке HCl (газ) при $\sim$ 400°. Zr отгоняется в виде $ZrCl_4$, а U (или Th) освобождают от NH_4AlCl_4 возгонкой последнего и перерабатывают в виде хлоридов, как указано выше. Для удаления Zr-оболочек исследовано применение кипящей 14 *M* H_2SO_4 и 1 *M* HF. В. Левин

5200. Соображения по проектированию завода химической переработки радиоактивных веществ с непосредственным доступом для ремонта. Р и д, К е н н е д и (Design philosophy for a direct-maintenance radioactive chemical plant. R e i d D. G., K e n n e d y K. K.), Chem. Engng Progr. Sympos. Series, 1956, 52, № 19, 195—202 (англ.)

Описаны планировка, оборудование и технологич. процесс з-да хим. переработки облученного ядерного горючего в штате Айдахо. На основании опыта трехлетней эксплуатации з-да в Айдахо авторы делают вывод о целесообразности обеспечения непосредственного доступа для ремонта. В. Левин

5201. О производстве тяжелой воды. К у б о т а (重水の製造について．久保田正雄），化學工業, Kagaku kogё, chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 5, 27—33 (японск.)

Обзор методов получения D_2O. Н. Ширяева

5202. Получение плотной окиси берилия. Х а й д, К у э р к, Д а к к у э р т (Preparation of dense beryllium oxide. H y d e C o l l i n, Q u i r k J. F., D u c k w o r t h W. H.), Chem. Engng Progr. Sympos. Series, 1956, 52, № 19, 105—112 (англ.)

Спеканием (С) брикетов из активной BeO высокой чистоты получены керамич. изделия (КИ) с плотностью (П), близкой к теоретич. П кристаллов BeO. С спрессованных (гидростатически или в матрице) образцов в атмосфере H_2 при 1370—1760° позволяет получить материал с П 3,00—3,02 *г/см³*. Изменение давления в пределах от 175 до 1400 *кг/см²* и при гидростатич. прессовании — до 7000 *кг/см²* не оказывает существенного влияния на плотность спеченного КИ. Однако с уменьшением давления прессования увеличивается усадка образца при С. Добавки в шихту перед С плотной BeO различной крупности снижает П готовых КИ. Прочность готовых КИ на излом обратно пропорциональна среднему диаметру зерен полученного при данной т-ре образца. С понижением т-ры С от 1760 до 1260° размер кристаллов BeO уменьшается от 143 до 3 μ. Соответственно возрастает прочность КИ на излом от 490 до 1950 *кг/см²*. П КИ, спеченных при 1260°, снижается до 2,86 *кг/см²*. Наиболее активная, хорошо спекающаяся порошкообразная BeO была получена прокалкой $Be(OH)_2$ при 1000°. Активность BeO зависит также от того, из какого соединения Be она была получена, от метода ее получения и условий термич. разложения исходного продукта. Л. Херсонская

5203. Разделение и очистка элементов методом ректификации. I. Разделение циркона и гафния ректификацией продуктов взаимодействия их тетрахлоридов с хлорокисью фосфора. Н и с е л ь с о н Л. А., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 12, 2657—2669

Расчетным путем показана нецелесообразность разделения Zr и Hf простой перегонкой продуктов, близких по составу к $3ZrCl_4 \cdot 2POCl_3$ (I) и $3HfCl_4 \cdot 2POCl_3$ (II). Для иллюстрации технич. возможностей способа разделения Zr и Hf методом ректификации, подчиняющейся закону Рауля смеси I и II, приведен результат ориентировочного расчета основных геометрич. размеров (высоты и диаметра) ректификационной колонны (РК), обеспечивающей получение 10 *кг* Zr в час с содержанием Hf $< 0{,}005\%$ при его содержании в исходном Zr 1%. Экспериментально показана непригодность насадочной РК со стеклянной насадкой для ректификации вследствие несмачиваемости I и II поверхности силикатных стекол. На тарельчато-ситчатой РК с 50 реальными тарелками за одну ректификацию получено $\sim 40\%$ Zr с содержанием Hf $< 0{,}005\%$ (при его содержании в исходном Zr 1%). На основании опытных данных величина относительной летучести смеси I и II оценена порядка 1,150—1,155 вместо 1,140 (Gruen D.M., Katz I. I., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 3843). А. Соловкин

5204. Редкие земли как материалы для контроля процессов в ядерных реакторах. А н д е р с о н (Rare earths show promise as reactor control materials. A n d e r s o n W. K e r m i t), Nucleonics, 1957, 15, № 1, 44—46 (англ.)

По величинам сечений поглощения нейтронов, а также по физ. свойствам редкие земли имеют значительные преимущества в качестве материала для изготовления контрольных стержней ядерных реакторов перед всеми другими пригодными для этой цели материалами. Наиболее перспективным является Eu. Изотом Eu^{151} (распространенность 47,77%) начинает цепочку Eu^{151} (n, γ) Eu^{152} (n, γ) Eu^{153} (n, γ) Eu^{154} (n, γ) Eu^{155} (n, γ) Eu^{156}, которая в 5 раз увеличивает число нейтронов, поглощаемых на 1 атом. Имеются большие запасы руд редких земель, и произ-во последних непрерывно возрастает. Текущая цена за 1 *г* Eu_2O_3 равна 5 долларам (в 1957 г.— 2 доллара). Приведены стоимости контрольных стержней из различных материалов Hf, B — нержавеющей стали, металлокерамики из нержавеющей стали и Eu_2O_3 и Ti — B (2% B^{10}). В. Левин

5205. Борал — новый защитный материал от тепловых нейтронов. М а к - К и н н и, Р о к у э л л, К и ц е с, Х а л л и н г с (Boral: a new thermal neutron shield. M c K i n n e y V. L., R o c k w e l l T h e o d o r e, I I I. K i t z e s A. S., H u l l i n g s W. Q.), U. S. Atomic Energy Comm. Repts, 1954, AECD—3625, 40 pp. (англ.)

Разработана технология получения больших листов и отливок из борала (I) — материала, хорошо поглощающего тепловые нейтроны и не дающего при этом жесткого γ-излучения. Получали I методом горячего прессования (при $\sim$ 610°) порошка B_4C, распределенного тонкими слоями между рядами алюминиевой фольги и методом порошковой металлургии или смешиванием B_4C с расплавленным Al. В листах I толщиной $\sim$ 6 *мм* с двухсторонней алюминиевой обкладкой (толщиной 0,05 *мм*) содержание B составляет 36,0 вес.%; Al 55,1 вес.% и C 8,9 вес.%, что отвечает содержанию B в 1 *см³* 0,58 *г*, Al 0,89 *г*, C 0,14 *г*. Это обеспечивает в толщине 6 *мм* поглощение нейтронов порядка 10^{10} (принимая поперечник захвата B — 100 *см*$^{-1}$). Плотность I в таких листах 2,53 *г/см³*; теплоемкость 0,175 *кал/г град*; т-ра плавления $\sim$ 800°; прочность на разрыв 385 *кг/см²*; относительное удлинение 0,40%. Теплопроводность I несколько превышает теплопроводность стали. I под-

вергается резке, опиловке, сварке, штамповке, сверловке, нарезке, прокатке и горячему прессованию. Стоимость 1 *м*^{2} I в 6-*мм* листах составляет 100—150 долларов. Ожидается, что I найдет широкое применение во всех областях, где необходимо поглощение больших потоков тепловых нейтронов без появления жесткого γ-излучения, в частности — во внутренних секциях защиты реакторов, для защиты тепловых колонн реакторов, в контрольно-измерительном оборудовании.

Л. Херсонская

5206. **Графит для атомных реакторов. I, II. Судзуки** (原子炉用黒鉛. I, II . 鈴木弘茂), 炭素, Тапсо, Carbons, 1956, 5, № 3, 19—30; 1957, 6, № 1,14—29 (японск.)

Обзор. Н. Ширяева

5207. **Графит и его использование в атомных реакторах. Черрай, Педретти** (La grafite c la sua utilizzazione nei reattori nucleari. Cerrai E., Pedretti A.), Energia nucleare, 1956, 3, № 6, 421—434 (итал.)

Обзор. Библ. 8 назв.

5208 Д. **Извлечение урана из шлама электрических печей для получения фосфора. Каммак** (Recovery of uranium from slag from the electric furnace production of phosphorus. Cammack Hobart Z., Jr. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1955), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, 31, № 3, 374—375 (англ.)

5209 П. **Способ получения радиоактивных препаратов хрома из материала, содержащего ванадий и радиоактивный хром** (Fremgangsmåte til fremstilling av radioaktive krompreparater av vanadiumholdig materiale som inneholder radioaktivt krom) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Норв. пат. 84787, 3.01.55

Способ получения радиоактивного Cr из материала, облученного дейтронами и содержащего, помимо радиоактивного Cr, еще и другие радиоактивные металлы, напр. Sc или Co, отличается тем, что, исходят из богатого V материала, облученного дейтронами с 20—30 *мэв*, который растворяют в окисляющей к-те, напр. HNO_3 или царской водке, р-р упаривают до начала выпадения V_2O_5 и устанавливают в р-ре содержание Fe в 1% от V, затем подщелачиванием осаждают $Fe(OH)_3$ вместе с радиоактивными металлами, но не Cr и V, в фильтрате разделяют Cr и V, подкисляя фильтрат до pH 1—2, окисляя, напр., с помощью H_2O_2 радиоактивный хромат в перхромат и извлекают перхромат эфиром (этил- или амилацетатом), кетоном (метилизобутилкетоном) или спиртом (амиловым), затем из такого р-ра обработкой его р-ром щелочи получают р-р радиоактивного хромата. Пример. 2 *г* сплава 70%-ного V и 30%-ного Fe, облученного дейтронами с 26 *мэв*, в 50 *мл* царской водки упаривают до начала выпадения V_2O_5; добавляют к р-ру избыток NaOH и несколько капель H_2O_2 и при кипении осаждают $Fe(OH)_3$, содержащую радиоактивные Sc, Ca, Co, Mn и Cu; фильтрат подкисляют H_2SO_4, добавляют несколько капель 30%-ной H_2O_2 и извлекают 50 *мл* амилацетата. Из экстракта прибавлением к нему 10 *мл* 0,001 н. NaOH извлекают весь Cr в виде хромата. Преимущество описанного способа состоит в получении препарата радиоактивного Cr, свободного от примесей иных радиоактивных металлов. К. Герцфельд

5210 П. **Реэкстракция урана из органических растворителей. Хейгман, Кацин, Хелман** (Re-extraction of uranium from organic solvents. Hagemann French T., Katzin Leonard I., Hellman Nison N.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США, 2743157, 24.04.56

Предложен способ реэкстракции (Р) 6-валентного U из эфирной в водн. фазу. Применение комплексообразователя (К) при Р обеспечивает значительное уменьшение объема получаемого реэкстракта. Органич. р-р контактируют с водн. р-ром, содержащим комплексообразователь — сульфат, фосфат, оксалат или фтор-ионы. Наилучший К — $(NH_4)_2SO_4$, в частности его насыщ. р-р. При Р U 3 н. $(NH_4)_2SO_4$ сокращение объема водн. фазы по отношению к органич. порядка нескольких сот раз. Процесс может быть оформлен как непрерывный (противоточный) или периодич. Соотношение объемов водн. и органич. фаз при Р — от 1 : 10 до 1 : 20. Процесс идет при комнатной т-ре, повышение т-ры благоприятствует Р. Р-р К после выделения из него U может быть повторно использован для Р.

Л. Херсонская

ЭЛЕМЕНТЫ. ОКИСЛЫ. МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ, СОЛИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

Серная кислота, сера и ее соединения

5211. **Одновременное получение глинозема и SO_2 из боксита и гипса. Лупан, Бэдой** (Obţinerea concomitentă a aluminei şi SO_2 din bauxită şi gips. Incercări industria le. Lupan Şt., Bădoi R.), Rev. chim., 1957, 8, № 2, 88—92 (рум.)

Диаспорный характер румынских бокситов исключает возможность их переработки по методу Байера; их целесообразно использовать, получая в качестве промежуточного продукта алюмината Ca. Предложено заменить $CaCO_3$ в методе Seailles гипсом или ангидритом для того, чтобы получить при клинкеризации наряду с растворимыми алюминатами Ca газы, содержащие SO_2. Полупроизводственные опыты, проведенные в промышленной печи, выявили возможность одновременного получения H_2SO_4 из гипса и Al_2O_3 путем клинкеризации смеси гипса, боксита и кокса с получением растворимых алюминатов Ca. Полученные газы содержали 8—11% SO_2, что делает возможным их использование для получения H_2SO_4, а также сульфитирования целлюлозы. Библ. 28 назв. Я. Матлис

5212. **Заполнение пиритных печей. Лазович** (Šaržiranje piritnih peći. Lazović Milorad), Kemija u industriji, 1956, 5, № 5, 88—90 (сербо-хорв.; рез. нем., англ.)

Предложен расчет и соответствующие ур-ния для определения заполнения печи пиритом в любой момент времени. Г. Стельмах

5213. **Спекание колчеданного огарка. Вальден** (Sintring av kisbränder. Walldén Sven), Svensk papperstidn., 1955, 58, № 22, 818—824 (шведск.; рез. англ.)

Приведены данные опытной агломерации колчеданного огарка в аппарате Rolfsen'a на з-де сульфитной целлюлозы Alfredshem. Полученный обессеренный агломерат обладает свойствами кусковой, непылящей Fe-руды, пригодной для доменного и мартеновского процессов. Агломерационная машина периодич. действия имеет вращающуюся колосниковую решетку в виде усеченного конуса, ось которого наклонена так, что колосники, переходящие в верхнее положение, становятся горизонтально на загрузку, а переходя в нижнее положение — вертикально для разгрузки. Решетка секционная, колосники состоят из полых труб (охлаждаемых водой) с одним свободно лежащим концом для беспрепятственного удлинения. Два газохода служат для раздельного отвода богатого газа, содержащего 3—5% SO_2, в колчеданную печь и бедного, практически свободного от SO_2. Поверхность решетки 8,5 *м*^{2} (эффективная — 50%); производительность 2,2 *т/час* агломерата или 0,5—0,6 *т* на 1 *м*^{2} эффекти-

ной поверхности решетки при соединении агломерационной машины с колчеданной печью, производительность последней повышается на 20%. Огарок от печей Никольс — Фримана, в которых колчедан обжигают в псевдоожиженном состоянии, вводят в шихту после гранулирования. Агломерат из огарка, богатого S, обладает повышенной прочностью, требуемой для доменного процесса. К. Герцфельд

5214 П. Аппарат для обжига сульфидных руд в псевдоожиженном состоянии. Суэйн, Слон (Apparatus for effecting fluidization and suspension roasting of metallic sulfide ores. Swaine James W., Sloan John C.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2733137, 31.01.56

Аппарат состоит из большой камеры (БК) для обжига и малой камеры (МК) с решеткой внизу, над которой создается псевдоожиженный слой (ПС). Верхняя часть МК входит в нижнюю часть БК, причем нижние стенки БК и верхние стенки МК, наклоненные внутрь, образуют кольцеобразное корыто, где собирается и откуда отводится огарок. Руда с частицами размером $\leqslant$12,7 *мм* подается в МК над решеткой. Под решетку для создания ПС подается циркуляционный газ (обжиговый газ, содержащий SO_2) и часть воздуха, необходимого для обжига, в таком кол-ве, чтобы в МК поддерживалась т-ра выше т-ры воспламенения и ниже т-ры плавления руды (705—815°). Остальной воздух подается в БК. Через отверстие вверху МК газы и твердые частицы поступают в БК. Газы, содержащие SO_2, отводятся из верхней части БК, проходят котел-утилизатор и камеру для отделения унесенного огарка, а затем направляются на произ-во H_2SO_4. Часть газов с помощью вентилятора возвращается в МК, а часть — в БК для регулирования в ней т-ры. Из МК выше решетки отводится часть твердых частиц, которые проходят через дробилку для измельчения крупных частиц и с помощью транспортера и элеватора возвращаются в МК. Приведена схема. Г. Рабинович

5215 П. Усовершенствованные способ и аппаратура для производства контактной серной кислоты. Солане (Procédé et appareillage perfectionnés pour la fabrication d'acide sulfurique par contact. Solanet Pierre) [Entreprise René et Jean Moritz]. Франц. пат. 1114380, 11.04.56

Способ произ-ва H_2SO_4, исходя из S, пирита, Zn-обманки или H_2S, как сухим, так и мокрым катализом, отличается тем, что для промывки обжигового газа и для поглощения SO_3 применяют аппараты с использованием центробежной силы для перемещения к-ты и газа. Приведены 4 схемы. Г. Рабинович

Азотная промышленность

5216. Растворимость окиси углерода в карбонатном медно-аммиачном растворе. Циклис Д. С., Кофман А. Н., Хим. пром-сть, 1956, № 7, 398—403

Исследована растворимость CO и $N_2 + 3H_2$-смеси в р-рах, содержащих (в *моль/л*): Cu^{2+} 0,4—0,85, Cu^{+}0,91—1,64, NH_3 10,7—8 9, $CO_2$3,4—4,4, при парц. давлении CO до 10 *ата*, общем давлении до 300 *ат*, т-ре 0—60°. Растворимость CO хорошо описывается ур-нием Жаворонкова и Чагунава: $1/V_{CO} = 1/V_m + 1/V_m \alpha P_{CO}$, где V_{CO}—кол-во CO, растворенного в 1 *мл* р-ра; U_m—макс. кол-во CO, которое может растворить 1 *мл* р-ра данной конц-ии, *мл*; P_{CO} — парц. давление CO; α — константа, зависящая от т-ры. Определены V_m и α для исследованных р-ров. Установлено: 1) при малых конц-иях CO слабые р-ры растворяют CO лучше, чем крепкие; 2) растворимость $N_2 + 3H_2$-смеси пропорциональна давлению. Г. Рабинович

5217. Отмывка окиси углерода жидким азотом. Гельперин И. И., Рапопорт Л. Л., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1956, вып. 5, 249—260

Дан анализ имеющихся опытных данных по фазовым равновесиям системы $H_2 — N_2$ и рассмотрены возможности их применения для расчета отмывки CO жидким N_2 из конвертированного газа для синтеза NH_3. Показано, что т-ра насыщ. смеси $H_2 + N_2$, выходящей из промывной колонны, не может быть определена по парц. давлению в ней N_2. Приведены диаграммы равновесных составов жидкости и пара смеси H_2-N_2-CO при 78, 83 и 90° K и давл. 12, 20 и 26 *атм*, которые с достаточной для практики точностью можно применить для расчета процесса, протекающего в промывной колонне, так как он осуществляется при т-рах значительно ниже крит. т-ры CH_4. Даны метод расчета кол-ва жидкого N_2, требуемого для отмывки CO, в зависимости от состава исходного конвертированного газа и схема блока промывки газа жидким N_2. Г. Рабинович

5218. Методика изучения кинетики синтеза аммиака в проточно-циркуляционной системе при высоких давлениях. Сидоров И. П., Шишкова В. Н., Темкин М. И., Тр. Гос. н.-и. и проект. ин-та азот. пром-сти, 1956, вып. 6, 323—332

При проточно-циркуляционном методе в замкнутом цикле, содержащем катализатор, производится циркуляция газовой смеси (ГС) со скоростью, значительно превышающей скорость ввода свежей ГС и равную ей скорость вывода прореагировавшей ГС, так что состав ГС до и после катализатора изменяется незначительно и можно считать, что катализатор по всей длине слоя соприкасается с ГС одинакового состава. Описано оформление указанного метода при высоких давлениях: колонна синтеза с внутренним циркуляционным насосом, схема установки для изучения кинетики синтеза NH_3, регулятор давления и контрольно-аналитич. часть. Указаны преимущества метода по сравнению с обычным проточным методом. Библ. 8 назв. Г. Рабинович

5219. Влияние начального содержания аммиака в циркуляционном газе на производительность колонны синтеза. Лившиц В. Д., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1956, вып. 5, 99—103

Исследовано влияние начального содержания NH_3 (3,5 и 7%) в циркуляционном газе на производительность дважды промотированного Fe-катализатора с зернами размером 3 *мм* под давл. 300 *ат*, т-рах 400—500° и объемных скоростях 15 000—45 000 *л/час* газа на 1 *л* катализатора. Производительность зависит от т-ры конденсации NH_3 после колонны синтеза. Увеличение начального содержания NH_3 снижает производительность во всем интервале т-р и объемных скоростей. Кривая зависимости производительности от объемной скорости и начального содержания NH_3 имеет пологий максимум, который при увеличении содержания NH_3 сдвигается в сторону меньших объемных скоростей. Г. Рабинович

5220. Получение концентрированной аммиачной воды. Калверт (Manufacture of concentrated gas liquor. In vapour phase & liquid phase plants. Calvert N.), Gas World, 1954, 139, № 3622, 192—194 (англ.)

Получение конц. р-ров NH_3 из аммиачной воды (АВ) газовых з-дов встречает затруднение вследствие выпадения карбонатов. Описаны два способа удаления CO_2: I — парофазный способ, состоящий в перегонке АВ и охлаждении паров так, чтобы конденсировалась только часть водяного пара и образующийся конденсат содержал 70% начального кол-ва NH_3 и мало CO_2; несконденсировавшийся пар с основной массой CO_2 выводится из системы при 50—55°; II — жидкофазный способ, состоящий в нагревании АВ до такой т-ры, при которой

из нее удаляется CO_2 без больших потерь NH_3; освобожденный от CO_2 р-р концентрируется затем испарением. Описаны схемы з-дов, работающих по обоим способам, перерабатывающих 60—136 *м*³ в сутки АВ в конц. р-р, содержащий 20—23% NH_3. Освещается вопрос о коррозии аппаратуры. В. Кельцев

5221. Теплопроводность и вязкость водных растворов азотной кислоты. Харбанда (Thermal conductivity and viscosity of aqueous solutions of nitric acid. Kharbanda O. P.), Industr. Chemist, 1957, **33**, № 386, 174—176 (англ.)

Приведены номограммы для определения теплопроводности и вязкости водн. р-ров HNO_3 для конц-ий от 0 до 100% и т-р от —17,8 до 149°. См. РЖХим, 1957, 27424, 72058. Г. Рабинович

5222. Газовые турбины в химической промышленности. Стис (Gas turbines for the chemical industry. Stys Z. Stanley), Canad. Chem. Process., 1957, **41**, № 5, 68—69, 72 (англ.)

Приведена схема процесса Chemical and Industrial Corp. для произ-ва HNO_3 окислением NH_3 с использованием тепла р-ции и давления хвостовых газов. Воздух сжимается «изотермич.» компрессором (имеющим 9 рабочих колес с охлаждением внутри компрессора) до 8,4 *ати*, нагревается до ~288° в подогревателе и смешивается с NH_3-газом. Смесь газов проходит контактный аппарат с Pt-сетками. Полученные нитрозные газы проходят подогреватель хвостовых газов, подогреватель воздуха, котел-утилизатор, холодильник-конденсатор и поступают в абсорбционную колонну, где образуется HNO_3. Хвостовые газы, выходящие из колонны под давл ~5,3 *ати*, нагреваются в подогревателе до ~482° и поступают в турбину, где расширяются до атмосферного давления. Турбина рекуперирует до 66% энергии, затраченной на сжатие воздуха; остальная энергия подается электродвигателем или небольшой паровой турбиной, находящейся на одном валу с агрегатом компрессор — газовая турбина. При установке дополнительно камеры для сжигания нефти или газа агрегат может быть с энергетич. точки зрения «самообслуживающимся». Расход электроэнергии на 1 *т* HNO_3 при установке агрегата составляет 240 *квт-ч*, а при дополнительной камере сжигания 155—126 *квт-ч* по сравнению с 350 *квт-ч* на старых установках. Газовые турбины установлены с 1954 г. на 13 з-дах США, из них на 2-х с паровыми турбинами и на 1-м с камерой сжигания. Г. Рабинович

5223 К. Технология азотных соединений. Том 2. Азотная кислота, нитраты, нитриты, соли аммония, цианистые соединения и другие. Бласяк, Бобровницкий, Бретшнайдер (Technologia związków azotowych. T. 2: Kwas azotowy, azotany i azotyny, sole amonowe, związki cyjanowe i inne. Oprac. Błasiak Eugeniusz, Bobrownicki Włodzimierz, Bretsznajder Stanisław et al. Warszawa, Panstw. Wydawn. Techn., 1956, 992 s., il., 87 zł.) (польск.)

5224 П. Способ получения синильной кислоты из окиси углерода и аммиака. Асендорф (Verfahren zur Herstellung von Blausäure aus Kohlenoxyd und Ammoniak. Asendorf Erich) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ, 949166, 13.09.56

Р-цию проводят в газовой фазе при соотношении $NH_3 : CO = 1 : 2—5$ (предпочтительно 1 : 3,5), в присутствии катализатора, состоящего из ⩾70 (предпочтительно 80—95%) γ-Al_2O_3, 2—10% ZnO и 0,5—3% обычных активаторов, в частности 1—3,5% окиси V. Для этого γ-Al_2O_3-ZnO-катализатор пропитывают водн. р-ром соединения V и прокаливают. Р-цию в присутствии этого катализатора проводят при 520—550°. В этих условиях р-ция протекает практически без разложения NH_3 и может быть осуществлена в виде замкнутого процесса. Так, через наполненный по длине (400 *мм*) катализатором и нагретый до 540° трубчатый реактор 14 × 960 *мм* с зоной предварительного нагрева длиной 310 *мм* пропускали 100 *л/час* газовой смеси из 1 ч. NH_3 и 10 ч. CO. При катализаторе из γ-Al_2O_3 + 5% ZnO выход HCN составлял 2,6 *л/час*. В случае же того же катализатора + вышеуказанное кол-во окиси V и при соотношении $NH_3 : CO = 1 : 10$ выход HCN составлял 5 *л/час*, а при соотношении $NH_3 : CO = 1 : 4$— 8 *л/час*. Я. Кантор

5225 П. Способ получения синильной кислоты. Хатано, Кояма, Андо, Киёми (青酸を合成する方法，秦野拓也，小山克家，安藤能久，清水和夫)，[工業技術院長, Когё гидзюцу интё]. Японск. пат. 8182, 11.12.54

HCN (I) получают разложением формамида (II) в трубке из железа (или нержавеющей стали), цементированной Al, Si или их смесью при 450—500° и обычном давлении или в вакууме не выше 100 *мм*. Железную трубку, цементированную Al, заполняют 45 *г* Al в виде 2 *мм* зерен, нагревают до 600° и пропускают смесь газов NH_3 и CO (1 : 10) со скоростью 75 *л/час*; получают I с выходом 30% по отношению к NH_3. В трубке не цементированной Al, выход I только 10% за счет р-ции разложения I, вызываемой железом при высокой т-ре. В. Каратаев

5226 П. Производство синильной кислоты. Сасаки (青酸製造法，佐々木一雄). Японск. пат. 6565, 15.10.54

HCN (I) получают из метана и др. углеводородов, NH_3 и O_2 (или воздуха) по р-ции $2CH_4 + 2NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2HCN + 6H_2O + 229\,800$ *кал* на платиновом катализаторе при 1000—1100°. Для увеличения выхода I применяют смесь газов, где отношение парц. давлений O_2 к NH_3 равно 1,6—20 и отношение парц. давлений CH_4 к NH_3 1,5—3 или выше. Смесь 6 объемн. ч. природного газа (содержащего 98% CH_4), 2 об. NH_3 и 17 объемн. ч. воздуха, вводят в печь с платиновой сеткой, в которой поддерживается 350°; р-ция начинается сразу, и т-ра поднимается до 900°; выход I 90% по отношению к использованному NH_3. В. Каратаев

5227 П. Способ и аппаратура для получения растворов сернокислого гидроксиламина. Шефлер, Бах, Мейер (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Hydroxylaminsulfatlösungen. Schäffler Alfred, Bach Friedrich, Meier Gerhard). Пат. ГДР, 12122, 21.09.56

Р-р сернокислого гидроксиламина (I) получают гидролитич. расщеплением солей гидроксиламиндисульфокислот (II). Для ведения процесса без дополнительного расхода тепла используют теплоту р-ции гидролиза. В аппаратурной схеме предусмотрен теплообменник, в котором холодный р-р II нагревается за счет горячего р-ра I, вытекающего из реакционного аппарата. Все аппараты, работающие при повышенных т-рах (теплообменник, подогреватель и холодильник), выполняются из пластмассы, напр. игурита, с высоким содержанием графита. Трубопроводы выполнены из фарфора; остальная аппаратура, в зависимости от условий работы, изготовлена из более или менее устойчивых материалов, в некоторых случаях с кислотостойкими покрытиями. Л. Херсонская

Содовая промышленность

5228. Внедрение внутризаводского хозрасчета на заводе кальцинированной соды им. Карла Маркса. Деведжиев (Внедряване на вътрешнозаводската стопанска сметка в завода за сода «Карл Маркс». Деведжиев Марин), Тежка пром-ст, 1957, 6, № 3, 37—40 (болг.)

5229. **Получение соды и поташа методом карбонизации карбонатно-сульфатных растворов натрия и калия. Горнев С. У.**, Тр. Всес. ин-та сод. пром-сти, 1956, 9, 36—44

При использовании нефелинов в качестве сырья для глиноземной пром-сти получаются карбонатно-сульфатные р-ры Na и K, из которых получают технически чистые соду и поташ по следующему методу: исходные слабые щел. р-ры глиноземного произ-ва направляются на предварительное упаривание до конц-ии, при которой из р-ра еще не выпадают соли (42—45 *г* на 100 *г* H_2O); затем этот р-р разделяется на 2 потока: один направляется на глубокую карбонизацию, другой — на упаривание до совместного выделения всех солей (карбонатно-сульфатная смесь Na и K). Смесь этих солей направляется на растворение в маточном р-ре, полученном после отделения $NaHCO_3$ из карбонизированной жидкости первого потока; далее р-р поступает на глубокую карбонизацию, в результате которой выпадает в осадок большее кол-во $NaHCO_3$ и образуется маточный р-р, насыщ. $NaHCO_3$ и обогащенный $KHCO_3$. Из этого р-ра декарбонизацией с последующим упариванием выделяют содо-сульфатную смесь, сульфат калия и поташ. Процесс карбонизации изучали при барботировании газа через жидкость при 30, 45 и 60°. Скорость поглощения CO_2 карбонатно-сульфатными р-рами Na и K зависит не только от присутствия в р-рах бикарбоната Na и K, но и от конц-ии CO_3'' в р-ре. Увеличение в 2 раза скорости подачи CO_2 дает увеличение скоростей карбонизации на 68—80% при степенях прокарбонизованности до 50%. При возрастании прокарбонизованности скорость карбонизации резко снижается. Карбонизация удовлетворительно проходит со 100% CO_2 и с разб. (до 32,3%) CO_2, в обоих случаях степень прокарбонизованности составляет 80—95%. Степень превращения Na_2CO_3 в $NaHCO_3$ 83,6%.

В. Борисова

5230 К. **Производство кальцинированной соды. [Учебн. пособие для хим. техникумов М-ва хим. пром-сти]. Чернов В. Ф.** М., Госхимиздат, 1956, 311 стр., илл., 8 р. 50 к.

Остальные элементы, окислы, минеральные кислоты, основания, соли

5231. **Получение сульфата магния из местного (болгарского) магнезита. Дянков** (Производство на магнезиев сулфат от местен магнезит. Дянков Асен Ив.), Рационализация (Бълг.), 1956, 6, № 6, 24—25 (болг.)

Сырой болгарский магнезит (М) содержит 42,5% MgO; после обжига при 650° содержание MgO возрастает до 81,96%, а при 800° — до 83,73%. М мягок, хорошо измельчается и требует для перевода в сульфат вдвое меньше к-ты, чем доломит. Порошок М смешивают 50%-ной H_2SO_4 в отношении 1 : 1 (в пересчете на 100%-ную к-ту); по окончании бурной р-ции смесь перемешивают и разбавляют водой ($\sim$150% по весу М) до pH = 7. Р-р отделяют от осадка на фильтр-прессе, выпаривают и кристаллизуют $MgSO_4$, который затем отделяют на центрифуге. По 2-му методу М нагревают с H_2SO_4 — 70—74%, в том же отношении по окончании р-ции смесь разбавляют водой до pH = 7 (200% по весу М) и нагревают. Дальнейшая обработка аналогична. Оба метода позволяют получить качеств. продукт и значительную экономию, сравнительно с переработкой доломита.

З. Бобырь

5232. **Производство карбидов. Со Чэ Хон** (카바이드제조공업에대하여. 서 재 홍), 과학과기술(화학편, Квахак ка кисуль (хвахакпхён), 1956, № 9, 25—35, 24 (кор.)

5233. **Производство карбида кальция в Индии. Дхолакия** (Calcium carbide industry in India. Dholakia S. C.), Chem. Age India, 1957, 8, № 2, 185—189 (англ.)

Приведены статистич. данные за 1951—1956 гг. о росте произ-ва CaC_2.

Н. Ширяева

5234. **Тенденции развития промышленности карбида и ацетилена [в Японии]. Орими** (カーバイド，アセチレン化學工業の動向. 折美傳)，有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1956, 14, № 10, 631—635 (японск.)

5235. **Исследование, нормирование и сокращение удельного потребления электроэнергии при производстве карбида. Надь, Каракудович** (Analiza, normarea şi reducerea consumului specific de energie electrică la fabricarea carbidului. Nagy Csaba, Caracudovici V.), Comun. Acad. RPR, 1957, 7, № 2, 217—226 (рум.; рез. русск., франц.)

Найден новый метод исследования потребления электроэнергии путем экспериментально-аналитического определения энергетич. балансов. На основании этого установлены нормы уд. потребления электроэнергии и мероприятия для их сокращения.

Н. Ширяева

5236. **Поглощение воды из влажного газа карбидом кальция. Шелечник М. М.**, Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 1, 164—167

Процесс поглощения влаги (В) из газов карбидом Ca (I) сопровождается образованием известковой пленки на поверхности частиц I. Несмотря на это, поглощение происходит достаточно активно. Из неподвижного воздуха I поглощает за первые 5—8 час. 10—20% В по отношению к собственному весу. Продолжительность процесса полной гидратации зависит как от крупности кусков I, так и от влажности воздуха. Для начальной ($\sim$6 час.) стадии процесса выведены ф-лы расчета скорости поглощения В в условиях свободной конвекции. Данные расчетов, проведенных по этим ф-лам, хорошо совпадают с результатами эксперимента. Однако через 15 час. полученный экспериментально прирост веса I на 10—12% меньше рассчитанного. Такое несоответствие вызвано нарушением принятого при выводе ф-л условия постоянства величины поверхностей I и $Ca(OH)_2$. При незначительной (2—3 час.) продолжительности процесса определяющим фактором является сопротивление пограничного газового слоя диффузии В.

Л. Херсонская

5237. **Получение окиси алюминия. Льямбиас** (Obtencion de alumina. Llambias Horacio), Centro quimicos industr., 1955, nov., 9—23, 26—29 (исп.)

Обзор.

А. Гутмахер

5238. **Номограмма для определения вязкости концентрированных карбонизированных алюминатных растворов. Дейвис** (Nomogram: viscosities of concentrated carbonated aluminate solutions. Davis D. S.), Chem. and Process Engng, 1957, 38, № 6, 234 (англ.)

5239. **Дисульфид молибдена в производстве. Шетелих** (Molybdändisulfid im Betrieb. Schetelich O.), Maschinenbautechnik, 1957, 6, № 3, 149—152 (нем.)

Горной академией во Фрейберге детально исследовано и проверено в эксплуатации новое смазывающее в-во MoS_2, лучшее по свойствам, чем графитовая смазка. MoS_2 применим при давлениях до 7000 *кг/см²* и т-рах от −70 до 450° при доступе воздуха и до 1150° — в вакууме или инертной атмосфере. На 1 *м²* смазываемой поверхности должно быть нанесено 5—8 *г* порошка MoS_2, 98—99%-ный MoS_2 используют в виде порошка или пасты; смазываемую поверхность предварительно тщательно очищают и обезжиривают. Грубые части

аппаратуры (печные цепи, винты и т. д.) посыпают порошком MoS_2. Для смазки прецизионных деталей MoS_2 наносят кисточкой, резиновой губкой или льняной тряпкой. При нанесении MoS_2 вручную (давл. $\sim$10 *кг/см²*) цвет покрытия изменяется от красного к синему и серому; толщина получаемого слоя 16 *мμ*, после интенсивной полировки 11 *мμ*, распределение частиц MoS_2 на поверхности равномерное.

Л. Херсонская

5240. Роль хлора и хлоридов в металлургии. Кришнан (Role of chlorine and chlorides in metallurgy. Krishnan P. S.), East. Metals Rev., 1957, **10**, № 3, 188—189, 190 (англ.)

Обзор. Области и пути использования Cl_2 и хлоридов в металлургии: 1) применение Cl_2 для извлечения хлоридов Ti, Zr, Th, V, W и других металлов из окисных руд, а также для хлорирующего обжига сульфидных или силикатных руд с целью извлечения Li, Ag, Au, Pt, Pb, Cu; 2) использование хлоридов как исходного продукта для получения металлов электролизом расплавленных солей или восстановлением; 3) прочие области применения Cl_2 — каталитич. дистилляция Al, дегазация Al и Mg, получение вторичного Sn, определение O_2 в сталях, хромирование железа, обесцинкование Pb, получение сплавов путем восстановления хлоридов посредством CaC_2.

Л. Херсонская

5241 К. Натрий. Получение, свойства и применение. Ситтиг (Sodium: its manufacture, properties and uses. Sittig Marshall. Monogr. Amer. Chem. Soc. № 133, New York, Reinhold; London, Chapman and Hall, 1956, VIII, 529 pp., ill., 5 &), (англ.)

5242 П. Способ получения перекиси водорода. Килер, Дил (Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxyd. Keeler William Rinard, Deal **Carl Hosea**) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 940349, 15.03.56

Дополнение к пат. ФРГ 935303 (РЖХим, 1957, 103278) на получение H_2O_2 окислением вторичных спиртов, в частности *изо*-C_3H_7OH в жидкой фазе O_2, состоящее в том, что образующиеся в процессе окисления побочные перекисные продукты переводят в H_2O_2 селективной термообработкой в процессе дробной перегонки реакционной смеси или путем непрерывной (после термообработки) перегонки реакционной смеси при давлении 400—700 *мм* (в случае *изо*-C_3H_7OH от 550 до $\sim$ 700 *мм*) вверху колонны и на 25—75 *мм* выше внизу колонны, при т-ре $\geqslant$ 55° вверху колонны и $\leqslant$ 120° на дне колонны и времени пребывания смеси в колонне $\leqslant$ 100 мин. (предпочтительно 10—30 мин.), причем перед поступлением в ректификационную колонну смесь разбавляют таким кол-вом воды (20—60 вес.%), чтобы жидкий продукт в колонне содержал 5—35 вес.% H_2O_2. В случае *изо*-C_3H_7OH выход H_2O_2 в указанных условиях достигает 97—99% от общего кол-ва перекисных продуктов в колонне или значительно больше 100% от содержания H_2O_2 в исходной реакционной смеси. Последняя поступает в колонну предпочтительно в жидком виде, но может поступать в нее частично или целиком в паровой фазе с т-рой, близкой к т-ре колонны в месте ввода (середина колонны), причем предварительно, с целью освобождения от следов металлов, ее пропускают через катионитную смолу или подвергают быстрому испарению с последующей частичной или полной конденсацией. Часть головного погона, состоящего из водно-спиртового азеотропа и кетона, непрерывно рециркулируют в колонну (в верхнюю часть зоны фракционирования) в виде наружной флегмы с флегмовым числом (отношение объемов флегмы и удаляемого из колонны продукции) от 0,2 до 4. Остальную часть головного погона, после гидрирования содержащегося в нем кетона, рециркулируют на стадию окисления.

Я. Кантор

5243 П. Способ обезвоживания растворов едкого натра. Пай (Method of dehydrating sodium hydroxide solutions. Pye David J.) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 509456, 25.01.55

При концентрировании р-р электролитич. NaOH, содержащий примеси NaCl и $NaClO_3$, нагревают при т-ре <150° и после отделения кристаллов NaCl при конц-ии р-ра 50—75% добавляют сахарозу в кол-ве, необходимом для восстановления $NaClO_3$ с избытком 1 моль на 8 молей $NaClO_3$. Затем концентрируют р-р в никелевой аппаратуре при т-ре >150° (>200°), причем одновременно происходит восстановление $NaClO_3$ и, наконец, при т-ре выше т-ры плавления NaOH получают плавленый безводн. NaOH.

Г. Рабинович

5244 П. Получение безводного цианистого натрия. Оливер (Production of anhydrous sodium cyanide. Oliver George D.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2726139, 6.12.55

Для непрерывного получения безводн. чистого NaCN проводят р-цию (слабо экзотермич.) HCN (газа) с избытком NaOH, взятым в таком кол-ве, чтобы в соответствии с приведенными в патенте фазовыми диаграммами системы NaCN—NaOH—H_2O при выпаривании полученного р-ра при 25—55° и содержании в нем 40—36% H_2O кристаллизовался чистый NaCN. Пример. HCN (125 *кг/час*) и 370 *кг/час* 50%-ного р-ра NaOH подают в реактор, в котором поддерживают т-ру 40°. Р-р, содержащий 40,7% NaCN и 4,1% NaOH, охлаждается в холодильнике и поступает в вакуум-кристаллизатор, работающий при 35° и 27 *мм* рт. ст. абс., где выпаривается вода (268 *кг/час*) и откуда с помощью насоса отводится на фильтр пульпа, содержащая 10% кристаллов. Выход составляет $\sim$ 273 *кг/час* 96—98%-ного NaCN. Приведена схема процесса.

Г. Рабинович

5245 П. Способ получения цианата щелочного металла, практически свободного от цианида (Fremgangsmåte til fremstilling av alkalicyanat som er praktisk talt fritt for cyanid) [The British Oxygen Co. Ltd]. Норв. пат. 85106, 7.03.55

Цианат щел. металла получают взаимодействием циануровой к-ты или ее амидов или соединений, образующих такие амиды при нагревании, с карбонатом щел. металла при 350—550°. Р-цию ведут с Na_2CO_3 при 500—520° в атмосфере CO_2 под давл. 1—7 *кг/см²* при непрерывном удалении воды из зоны р-ции. Приемник аппарата должен иметь т-ру $\leqslant$ 60°. Пример. Смесь 2,2 ч. дициандиамида (I) и 3,7 ч. безводн. Na_2CO_3 нагревают под давлением CO_2 2,8 *кг/см²* до 200—300° (при падении давления добавляют CO_2); постепенно в течение 3,5 час. поднимают т-ру до 450° и давл. до 5,6 *кг/см²* и, выдержав смесь при этой т-ре, через 1 час ее охлаждают. Выход 4,53 ч. белого хрупкого порошка (или 60% от общего N I), содержащего (в %) NaOCN 89, NaCN 0,005 и Fe следы.

К.. Герцфельд

5246 П. Способ разделения соединений меди и цинка, содержащихся в оксидных материалах. Дюпре (Verfahren zur Trennung von Kupfer- und Zinkverbindungen aus oxydischen Materialien. Dupré Hermann) [Th. Goldschmidt Akt. Ges.]. Пат. ФРГ 954237, 13.12.56

Материал, содержащий ZnO и CuO, выдерживается в восстановительной атмосфере при т-ре ниже его т-ры спекания и т-ры плавления Zn (оптимально при 400—700°). Образующаяся смесь металлич. Cu и ZnO охлаждается также в восстановительной атмосфере и обрабатывается разб. минер. к-той в отсутствие окислителей. Р-р $ZnSO_4$ и осадок порошкообразной Cu разделяются фильтрованием.

Л. Херсонская

5247 П. Устройство для галогенирования металлов. Вагнер (Vorrichtung für die Halogenierung von

Metallen. Wagner Ernst) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 936804, 22.12.55

Для галогенирования металлов (Al, Sb, Bi, Sn и Zn), т-ра плавления которых ниже т-ры р-ции, а галоидные соли летучи, в верхнюю вертикальную часть шахты через бункер загружают гранулированный металл, который поступает затем в обогреваемую наклонную часть шахты — зону плавления. Последняя снабжена ступенчатыми переливными желобами (выполненными из графита или сланца), по которым расплавленный металл перемещается в приемный сосуд. Галоген вместе с инертным газом-носителем вводят в низ наклонной части шахты (приемный сосуд). Образовавшиеся пары галоидной соли отбирают через отвод из крышки цилиндрич. части шахты. Р. Франкфурт

5248 П. **Способ получения азида свинца** (Sätt vid framställning av blyazid) [A.-G. Boström, S. Y. Ek, L. M. A. Lindnér]. Швед. пат. 154979, 26.06.56

При получении $Pb(N_3)_2$ осаждение его производят при т-ре > 65° (70—90°) из р-ра соли Pb (напр., $Pb(NO_3)_2$) избытком растворимого азида, напр. азидом щел. металла, который берут в кол-ве 1,5 *г-экв.* на 4 *г-экв* $Pb(NO_3)_2$. Перед осаждением добавляют к р-ру $Pb(NO_3)_2$ — 0,1—1,0 молей щелочи на 1 моль $Pb(NO_3)_2$. Пример. К 650 *мл* фильтрованного 6%-ного р-ра $Pb(NO_3)_2$ при 70° добавляют 1,8 *г* декстрина и по каплям 40 *мл* 0,5 мол. р-ра NaOH, затем по каплям в течение 4 мин. 225 *мл* 2%-ного р-ра NaN_3, подогретого до 70°; через 0,5 час. отфильтровывают $Pb(N_3)_2$ и промывают его 0,5 мол. р-ром ацетата Pb и, не отмывая от последного, сушат на воздухе до 1% влажности. Состав продукта (в %): $Pb(N_3)_2$ 96,5, декстрина 2,0, ацетата Pb 1,0, примесей 0,5. Преимущество препарата, полученного по описанному способу, состоит в большей инициирующей способности $Pb(N_3)_2$ и увеличенной плотности заряда. К. Герцфельд

УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

5249. **Нефтехимические продукты в сельском хозяйстве. Блом** (Petrochemie und Landwirtschaft. Blom A. V.), Schweiz. Landwirtsch. Monatsh., 1956, 34, № 10, 443—447 (нем.)

5250. **О снижении кислотности сульфата аммония. Финкель М. Я., Люкимсон М. И., Кобзанцев В. В.,** Кокс и химия, 1957, № 4, 37—39

Испытан ряд мероприятий по снижению кислотности сульфата аммония (отстой маточного р-ра, применение подогретой до 70° технич. воды для промывки кристаллов в центрифуге и ловушке сатуратора). Осуществление рекомендованных мероприятий, а также конструктивные изменения некоторых узлов схемы позволили снизить содержание свободной к-ты с 0,2 до 0,006—0,025%. М. Липец

5251. **Применение хлористого натрия для получения фосфорного удобрения. Сообщение I. Воль** (Utilizarea clorurii de sodiu pentru obţinerea unui îngrăşămînt fosfatic. Nota I. Wohl A.), Rev. chim., 1957, 8, № 4, 234—235 (рум.; рез русск., нем.)

Лобараторные опыты показали, что при обжиге в электропечи тонкоизмельченной смеси кольского апатита, песка и NaCl, помещенной в трубке, через которую пропускались водяные пары, удается получить удобрение, содержащее до 31% общей P_2O_5, из которых 80% лимоннорастворимы. Дальнейшие опыты проводились путем нагревания исходной смеси, состоящей из 100 ч. апатитового концентрата, 40 ч. NaCl, 12 ч. кварцевого песка и 80 ч. кокса, при 1200° непосредственно в пламени газовой горелки. При этом кол-во лимоннорастворимой P_2O_5 достигало 90% от общего содержания 30% P_2O_5 и > 50% были цитратнорастворимы. Полученный термофосфат содержал лишь следы Cl. Обнаружено также заметное удаление F из апатита (содержание F в конечном продукте не превышало 0,2—0,3%). Я. Матлис

5252. **Производство фосфатов аммония из экстракционной фосфорной кислоты. Бернет** (Ammonium phosphates via wet process acid. Burnet George, Jr), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 4, 258—263 (англ.)

Приведены схемы и дано сравнение применяемых в США процессов получения экстракционной H_3PO_4 и фосфатов NH_4: 1. Chemical Construction Corp., применяющий бельгийский процесс и фильтр Прэйон (РЖХим, 1957, 41705); $NH_4H_2PO_4$ получают из неупаренной к-ты, содержащей 30% P_2O_5. 2. Dorr-Oliver, Inc. (РЖХим, 1957, 72097)); $NH_4H_2PO_4$ получают из упаренной к-ты; получают также смесь $NH_4H_2PO_4$ и $(NH_4)_2HPO_4$ (20 : 80) из неупаренной к-ты. 3. Knowles Associates; к-та упаривается в концентраторах с погружным горением до содержания 40% P_2O_5. 4. Fluor Ltd, применяющий французский процесс Сен-Гобен, в котором используется 1 большой экстрактор с мощными мешалками, конвейерно-лотковый вакуум-фильтр и 1 нейтрализатор; для экстракции применяют фосфорит относительно грубого помола; циркуляция пульпы в кислотном отделении не нужна. 5) TVA — приведена схема только для получения $(NH_4)_2HPO_4$ (методом вакуум-кристаллизации). Е. Бруцкус

5253. **Непрерывный процесс гранулирования удобрений Дэвисон-Трентон. Рейнолдс** (Davison's trenton continuous process for granulation. Reynolds J. E.), Agric. Chemicals, 1957, 12, № 2, 41—42, 105, 107 (англ.)

Приведены схема, фото и описание аппаратуры и вспомогательного оборудования для гранулирования смешанных удобрений на з-де Davison chemical Co. в Трентоне (шт. Миссури, США). Г. Рабинович

5254. **Отбор проб удобрений и материалов. Арчер** (Sampling of fertilizers and materials. Archer W. A.), Agric. Chemicals, 1957, 12, № 2, 45—46, 99—100 (англ.)

Описаны приборы и методы отбора проб сырья, порошковидных и гранулированных удобрений, а также стол для подготовки проб. Приведено сравнение анализов, произведенных в заводской и государственной лабораториях. Г. Рабинович

5255 П. **Получение полифосфатов. Эдуардс** (Preparation of polyphosphates. Edwards James W.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2745717, 15.05.56

Смесь измельченных до размера частиц <0,045 *мм* $Na_3HP_2O_7$ (моногидрата) и Na_2HPO_4 (дигидрата или безводн.) в эквимолярных кол-вах нагревают при 200—500° (предпочтительно 2 часа при 250° или 1 час при 350°). Продукт (во 2-м случае) содержит ~ 80% $Na_5P_3O_{10}$ (I). Е. Бруцкус

5256 П. **Плавленые стеклообразные композиции как питательные вещества для растений. Вана, Ди-Джеронима** (Fused vitreous compositions as nutrients for plant growth. Vana Charles A., Di Geronimo Guido E.) [Ferro Corp.]. Пат. США 2732290, 24.01.56

Стеклообразный материал, способный служить удобрением для растений, включает не менее одного микроэлемента, необходимого для их правильного роста. Указанный материал получают сплавлением и фриттованием шихты, состоящей из 50—98% основного в-ва и 2—50% одной или нескольких добавок микроэлементов: Fe, Mn, Cu, Zn, B, Co, Mo. При обработке материа-

ла уксуснокислым аммонием из него экстрагируется 50—7500 ч. микроэлементов на 1 млн. ч. Стеклообразный материал измельчается до прохождения 90% через сита от 20 до 200 меш. В состав материала входит (в %): SiO_2 26—85, CaO 1—10, K_2O 1—15, MgO 1—5, Na_2O 1—20, один или несколько микроэлементов 2—50. Смесь плавится при 980—1530°. Кроме указанных добавок, в состав стеклообразного материала могут входить соединения K и P. Н. Павлушкин

См. также: Анализ удобрений 4341

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редакторы *В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

5257 П. Способ получения электролюминесцентного порошка (Poudre électroluminescente et sa préparation) [N. V. Philips'Gloeilampenfabrieken]. Франц. пат. 1092211, 19.04.55 [Rev optique, 1956, 35, № 3, 172 (франц.)

Частицы сульфида или селенида Zn и Cd с различными активаторами обрабатывают Cu (или Au) или их солями. Ю. Михайленко

5258 П. Электролюминесцентные лампы. (Electroluminescent lamps [Sylvania Electric Products, Inc.]. Англ. пат. 731367, 8.06.55

Электролюминесцентная лампа состоит из плоского стекла с проводящим покрытием, на которое нанесен слой люминесцентного состава (ЛС), суспендированного в пластике. Этот слой покрыт в свою очередь отражающим слоем из Al. Лампа имеет 2L-образных металлич. контакта, один — соединенный с проводящим покрытием, а второй — с отражающим слоем. Проводящее покрытие получают обработкой горячего стекла парами хлоридов Si, Sn или Ti с последующим частичным восстановлением, или же горячее стекло погружают в р-р $SnCl_4$ в смеси абс. спирта и лед. уксусной к-ты. Вместо стекла можно использовать проводящую прозрачную пластмассу. Металлич. контакты получают намазкой серебряной пасты на стекло с последующим обжигом. На поверхность полученного Ag электролитич. путем осаждают Cu. Слой ЛС получают пульверизацией взвеси ЛС в р-ре нитроклетчатки и касторового масла, толщина слоя несколько сотых долей *мм*. Вместо нитроклетчатки можно применять воск или пластик с высокой диэлектрич. постоянной и большим сопротивлением. Б. Гугель

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

5259. Об активированном глиноземе. Часть 2. Камитакэ (活性アルミナについて. その2. 神武博), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 3, 260—263 (японск.)

Описано применение активированного Al_2O_3 в различных областях хим. пром-сти. М. Гусев

5260. Получение и применение активированного угля. Син Хён Сок (활성탄소의 용도와 그의 제법·신현서), 과학과 기술(화학편), Квахак ка кисуль (хвахак-пхен), 1956, № 1, 30—34 (кор.)

Обзор. Методы получения и области применения активированного угля как адсорбента, катализатора и носителя. Дё Дык Ман

5261 П. Способ получения катализатора — окиси кобальта. Джефферсон, Смит, Стайлс (Catalyseurs à oxyde de cobalt améliorés. Jefferson Edward Graham, Smith Robert Clifford Jr, Stiles Alvin Barber) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Франц. пат. 1108166, 10.01.56

К водн. р-ру $Co(NO_3)_2$ (р-р технич. Co в 60%-ной HNO_3, полученный при 90°) прибавляют кол. р-р SiO_2 или TiO_2 в кол-ве 0,1—0,5 вес.% по отношению Co. Из р-ра осаждают карбонат Co при помощи $(NH_4)_2CO_3$. Осадок промывают, фильтруют и нагреванием при 150—500° превращают в CoO. Из полученной массы прессованием готовят шарики диам. 6,5 *мм*, прокаливают их при 600—1200°, охлаждают и восстанавливают при 350—380° смесью H_2 и N_2, постепенно понижая содержание N_2. Процесс заканчивают в чистом H_2. Готовый катализатор охлаждают в токе N_2. Ю. Михайленко

5262 П. Способ приготовления катализаторов в форме сплавленных агрегатов на основе из стекла. Винсент (Verfahren zur Herstellung von Glasskelett — Katalysatoren in Form gesinterter Aggregrate. Vincent George Clarkson) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. ФРГ 949884, 27.09.56

Для приготовления катализаторов сплавляют смесь в-в, образующих силикатное стекло и содержащих одну или несколько каталитически активных составных частей. Стекло нагревают до т-ры, при которой происходит разделение его на несколько фаз, из которых по меньшей мере одна растворима в горячей 0,5 н. HCl (к-та). Затем стекло измельчают до нужных размеров зерен, последние выдерживают при т-ре, достаточной для спекания их в агрегаты, после чего экстрагируют из агрегатов горячим р-ром HCl (целиком или частично) одну или несколько растворимых фаз. Вначале можно стекло измельчить до размеров зерен 3,18 *мм*, а затем нагреть для разделения фаз и одновременного спекания. Напр.: применяют стекла, состоящие (до экстракции) из (в %): Al_2O_3 10—35, SiO_2 30—60, щел. земель 5—20 и B_2O_3 12—22. В. Шацкий

5263 П. Способ получения активированного угля. Гроскинский, Ютнер, Ланге (Verfahren zur Herstellung von Aktivkohle. Grosskinsky Otto, Jüttner Bernhard, Lange Wilfried) [Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 945088, 28.06.56

Для получения активированного угля ископаемый преимущественно каменный уголь, в виде мелочи или в порошкообразном состоянии нагревают до 200—300° в присутствии воздуха или другого окисляющего газа и подвергают затем швелеванию, дегазации и активированию до увеличения в нем содержания O_2 не менее, чем на 9%. При использовании малозольных продуктов к ним добавляют связующее. Пример: 100 ч. кузнечного угля с размером частиц 1—5 *мм* (содержание $O_2 \sim 6\%$) в тонком слое нагревают в токе воздуха в течение 3 час. до 270° и далее выдерживают при этой т-ре 30 час. Полученный продукт содержит 15—18% O_2; его дегазируют при 600°, после чего вес угля снижается до 80% от исходного. По окончании дегазации продукт нагревают до 900°, пропуская при этой т-ре водяной пар до тех пор, пока вес полученного угля не будет составлять $\sim 50\%$ от исходного. Готовый продукт по свойствам соответствует древесному активированному углю. С. Гордон

5264 П. Метод и аппаратура для получения активированного обесцвечивающего угля. Пашке, Енике (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von aktiver Entfärbungskohle. Paschke Erhard, Jaenicke Max). Пат. ГДР 11583, 7.05.56

Предложено при активировании углеродистых материалов (кокс, полукокс и др.), с размером частиц <10 *мм*, на раскаленную (800—950°) угольную по-

верхность разбрызгивать воду с целью создания слоя водяного пара, защищающего уголь от воздействия горючих газов; для этой цели может быть использована отбросная вода с предварительной промывки активируемого материала. Активация продолжается до тех пор, пока основное кол-во сульфатов щел. и щел.-зем. металлов не восстановится в сульфиды, которые перед дальнейшей обработкой угля вымываются из него водой.

Н. Кельцев

5265 П. **Активированный уголь, обладающий высокой абсорбционной способностью по отношению к ацетилену. Фурукава, Одзаса** (アセチレンの吸着速度大なる觸媒用活性炭の製造法. 古川淳二, 小笹英夫), 財團法人日本化學纖維研究所, [Дзайдан ходзин нихон кагаку сэнъи кэнкюсё]. Японск. пат. 8665, 28.12.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 13, 9722]

25 ч. угля из скорлупы кокосовых орехов смешивают с 25 ч. S и нагревают в графитовом тигле в течение 1 часа при 400° без доступа воздуха. Полученный остаток (28 ч.) погружают на 8 час. в 0,2-*M* р-р $(CH_3COO)_2Zn$, фильтруют и высушивают. 1 *г* полученного продукта при 200° поглощает C_2H_2 со скоростью 1,73 *мл/мин*. Для аналогичного продукта, полученного без S, эта величина составляет 0,3 *мл/мин*.

Э. Тукачинская

См. также: Катализатор для получения ароматич. углеводородов 5542. Пирофорный FeO-катализатор для получения дициклопентадиенил железа 5543. Адсорбционная способность глин 5307, 5309. Окись никеля и гидрид щел. металла как катализатор для полимеризации этилена 6415. Катализатор гидрогенизации нитрилов 3902. Приготовление Cu-катализатора 3903. Получение титаносиликагелей 4016

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

5266. **Изучение электролитов гальванических элементов. VII. Явление растворения $Zn(NH_3)_2Cl_2$. Такахаси, Сасаки** (乾電池用電解液に關する研究. 第7報. $Zn(NH_3)_2Cl_2$ の溶解現象について. 高橋武彦, 佐々木熊三), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, 24, № 11, 516—520 (японск.; рез. англ.)

Изучение изменений потенциала Zn-электрода, pH электролита и абсорбционных спектров в электролитах гальванич. элементов, состоящих из 20%-ного р-ра NH_4Cl и $ZnCl_2$ в кол-ве 0—30,5 *г/л*, при добавлении в них различных кол-в $Zn(NH_3)_2Cl_2$ (I) или NH_3 позволило предложить схему растворения I в указанных электролитах, основанную на том, что выделяющийся в свободном виде NH_3 соединяется координационной связью с ионом Zn^{2+}, замещая ион Cl^-: $I + NH_3 \rightleftarrows [Zn(NH_3)_3Cl]^+ + Cl^-$, $[Zn(NH_3)_3Cl]^+ + NH_3 \rightleftarrows [Zn(NH_3)_4]^{2+} + Cl^-$. Растворимость I в изучаемом электролите будет расти с увеличением конц-ии $ZnCl_2$ так как растет кол-во NH_3, присоединенное к иону Zn^{2+} координационной связью. С увеличением конц-ии NH_4Cl в электролите растворимость в нем I будет падать, так как замена аммиаком иона Cl происходит труднее, чем замена молекулы координационной воды. Часть VI см. РЖХим, 1957, 64004.

В. Левинсон

5267. **Влияние примесей в ваннах с ртутным катодом, применяемых для получения хлора и каустической соды. VI. Исследование влияния частиц графита на разложение амальгамы и на катодный выход по току. Ангель, Бренланд, Далерус** (Influence of impurities in the electrolyte in chlorine-caustic electrolysis by the mercury cell process. VI. Investigation of the influence of graphite particles on amalgam decomposition and cathodic current efficiency. Angel Gösta, Brännland Rolf, Dahlerus Stig), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 3, 167—170 (англ.)

Исследовано влияние наличия частиц графита в ванне с Hg-катодом для произ-ва хлора и каустич. соды. Опыты проводились путем измерения скорости разложения амальгамы Na при смешивании ее с буферными р-рами NaCl, а также путем изучения $BT_к$. Установлено, что в чистых рассолах наличие небольших (< 3 *г/л*) кол-во графита практически не влияет на $BT_к$. Если в рассоле присутствуют примеси Mg и Al в конц-иях, обеспечивающих образование слоя гидроокиси на катоде (т. е. > 5 *мг/л*), частицы графита вызывают дополнительное выделение водорода, что снижает $BT_к$ на 40%. Меньшие конц-ии Mg и Al влияния на процесс не оказывают. Присутствие графита в рассоле, содержащем V ($< 0,1$ *мг/л*), Fe (10 *мг/л*) или Ca (25 *мг/л*), не влияет на $BT_к$. Добавка в рассол Na_2SiO_3 или Na_2SnO_3 в кол-ве 10—50 *мг/л* Si или Sn замедляет влияние частиц графита. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 47646.

В. Левинсон

5268. **Образование дендритов при электролитическом осаждении металлов и рост кристаллов. II. Кикути** (金屬の Dendrite 電着とその成長. II . 菊池實), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, 24, № 10, 480—485 (японск.)

Обзор. Библ. 36 назв. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 45171.

М. Мельникова

5269. **Природа некоторых механически полированных поверхностей металла как причина явления эпитаксии. Самюэлс** (The nature of some mechanically polished metal surfaces as evidenced by epitaxial phenomena. Samuels L. E.), J. Inst. Metals, 1957, 85, № 5, 177—184 (англ.)

На основании изучения микрошлифов установлено, что кристаллы электролитич. осадков различных металлов, осажденных на механически полированную (стандартными методами) поверхность Cu, α-латуни, Sn, Zn, Ag и Fe, ориентируются кристаллами основания, т. е. служат их продолжением (явление эпитаксии). В случае шлифовки или грубой полировки явления эпитаксии может не быть вследствие наличия дезориентированной зоны у основания в результате деформации. Из этого делается заключение, что присутствие слоя Бейльби мало вероятно или он носит прерывистый характер и имеет толщину ~ 10 Å. Обсуждается вероятная природа механически полированной поверхности металла. Библ. 63 назв.

А. Вячеславова

5270. **Сглаживание. Определение, измерение и исследование. Томас** (Leveling... Definition, measurement and understanding. Thomas James D.), Techn. Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1956, 60—66 (англ.)

Рассматриваются явление сглаживания шероховатостей поверхности металла в процессе электроосаждения и методы измерения; приводятся результаты исследования влияния степени шероховатости и ее формы, состава электролита, условий электролиза и толщины осадка на степень сглаживания. Показано, что максим. сглаживающий эффект получается для углублений с углом 90°, при уменьшении угла до 45° или увеличении до 167° сглаживание уменьшается. В зависимости от угла углубления глубина его оказывает различное влияние на сглаживание поверхности (для угла 167° сглаживание происходит лишь при

глубине впадины ниже 250 μ, при бо́льшей — равномерное осаждение, а для угла 90° при глубине ~ 500 μ наблюдается максим. сглаживание, уменьшающееся при увеличении и уменьшении глубины впадины). Показано, что в Ni-электролите, содержащем блескообразователь, повышение $D_к$ и конц-ии Ni увеличивает, а повышение т-ры уменьшает сглаживание. В электролитах с перемешиванием сглаживание увеличивается. В Ni-электролите без органич. добавок сглаживания не происходит. Сравнивается сглаживающий эффект в различных Ni- и Cu-электролитах. Оптич. методом изучена толщина диффузионного слоя у поверхности электрода в Ni-электролите и показано, что повышение D увеличивает, а повышение т-ры уменьшает толщину диффузионного слоя. Толщина диффузионного слоя в сглаживающих электролитах несущественно отличается от толщины его в несглаживающих электролитах. Обсуждается механизм процесса сглаживания (роль толщины диффузионного слоя и адсорбция органич. в-в на вершинах шероховатостей) и высказывается мнение о первичной роли органич. в-в, адсорбирующихся на пиках поверхности и замедляющих осаждение металла на них по сравнению со впадинами. З. Соловьева

5271. Напряжения в электролитических осадках. Пиннер (Stress in electrodeposits. Pinner R.), Electroplat. and Metal Finish., 1957, 10, № 1, 7—11 (англ.)

В продолжение предыдущих работ (РЖХим, 1957, 38320) рассматривается влияние различных добавок, т-ры, D, pH р-ра и переменного тока на внутренние напряжения Ni-осадков, а также влияние ряда условий электролиза на напряжения Cr- и Zn-осадков, и обсуждается значение величины внутренних напряжений для сцепления, растрескивания и коррозионной стойкости электролитич. осадков. Библ. 55 назв. З. Соловьева

5272. Конструкция и рабочие характеристики новой электролитической ячейки для изучения плотности тока. Уолтон, Гилмонт (Construction and operating characteristics of a new electroplating cell for current density studies. Walton Robert F., Gilmont Roger), Techn. Prod. Amer. Electroplaters' Soc., 1956, 239—245 (англ.)

Описан принцип построения и конструкция новой электролитич. ячейки, в которой ток распределяется линейно вдоль поверхности катода, и приведены эксперим. результаты исследования — кислого и цианистого электролита для меднения, сернокислого и хлористого электролита для никелирования, цианистого электролита для серебрения. Ячейка представляет собой сосуд, ограниченный двумя плоскими стенками (одна из них — катод), соединенных под углом 45°, и двумя гиперболич. (одна из них, находящаяся против катода — анод), снабженный диафрагмой, параллельной катоду. Обе гиперболич. стороны ортогональны одна относительно другой и относительно плоских стенок. Принцип построения ячейки основан на теории линейного соотношения между действительной плотностью тока (i) и расстоянием вдоль поверхности катода, выражающимся ур-нием: $i = 2J/LA \cdot X$, где J — общий ток; A — общая поверхность электроосаждения; L — общая длина катода; X — расстояние, измеренное вдоль поверхности катода, от точки, где $D_к = 0$. Плотность тока в любой точке катода можно рассчитать, исходя из общего тока и потенциала ячейки. Ячейка проверена экспериментально, и показано, что в пределах ошибок опыта ток распределяется линейно по поверхности катода от нуля до максимума. Поляризационные явления могут вызвать отклонения от линейного распределения тока. Ячейка рекомендуется вместо ячейки Хулла. З. Соловьева

5273. Очистка с помощью ультразвука. Этерн (Metallreinigung durch Ultraschall. Oeteren, K. A. v.), Lab.-Praxis, 1956, 8, № 10, 111—112 (нем.)

Приведено описание основных параметров и режимов работы ультразвуковых установок для очистки металлов и сравнение их с хим. и механич. способами очистки. Я. Лапин

5274. Обработка в барабанах — когда и как ее применять. Спенсер (Barrel finishing-how and when to use it. Spencer Lester F.), Metal Finish., 1957, 55, № 5, 48—54 (англ.)

Рассматриваются влияние различных факторов на механич. обработку металлич. деталей в барабанах, применяемое оборудование, абразивные материалы и среды. З. Соловьева

5275. Новое в электролитической полировке металлов и сплавов. Федуркин В. В., Материалы по обмену опытом и научн. достиж. в мед. пром-сти, 1957, № 3, (22), 65—67

Исследованы условия возникновения питтинга при электрополировке ряда металлов (алюминий, нержавеющие стали и др.). Локальное травление с образованием питтинга наблюдается, когда на поверхности анода образуются плотные и компактные окисные пленки. При этом растворение металла происходит преимущественно на участках, где произошел разрыв или пробой пленки. Для устранения этого рекомендуется проводить процесс полирования с периодич. изменением направления тока. В этом случае окисная пленка, образовавшаяся при анодном направлении тока, разрушается при катодном, вследствие чего она не может служить препятствием к равномерному (без питтинга) растворению металла. Периодич. удаление окисной пленки при помощи изменения направления тока значительно упрощает ведение процесса электрополировки, так как при этом отпадает необходимость соблюдения строгого контроля за составом электролита и режимом процесса. Приведена таблица, в которой указаны составы электролитов и режимы электрополировки Al, хромоникелевых и хромистых нержавеющих сталей с применением реверсивного тока. П. Щиголев

5276. Механизм электрополировки углеродистой и нержавеющей стали. IV. Выделение газа на углеродистой стали в растворе H_3PO_4. Нипомия, Сасаки (炭素鋼および不銹鋼の電解研磨機構に関する研究. 第 4 報 .ガス發生効率について. 二宮清, 佐々木熊三), 工業化學雑誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 8, 551—554 (японск.)

При электрополировке углеродистой стали (0,15% C) в водн. р-ре H_3PO_4 было установлено, что в слабом р-ре H_3PO_4 при сравнительно низкой $D_а$ ВТ кислорода было все время почти постоянным, отполированная поверхность имела пепельно-серый цвет, блеск — слабый. При полировке, обеспечивающей получение блестящей полированной поверхности, вначале ВТ > 90%, но затем по мере продолжения электролиза ВТ снижался по логарифмич. кривой и примерно в тот момент, когда пластина приобрела ровный блеск, ВТ стал почти постоянным. Сразу же после конца электролиза на поверхности пластины образовалась прочная пассивная окисная пленка. ВТ тем ниже, чем выше т-ра электролиза, причем это снижение идет по прямой; при низкой D по мере ее уменьшения происходит и резкое снижение ВТ; при D, обеспечивающей получение блестящей полированной поверхности, ВТ увеличивается почти пропорционально увеличению D, при конц-ии H_3PO_4 55—82% наимень-

щий ВТ имел место при 64%-ной конц-ии H_3PO_4. Часть III см. РЖХим, 1957, 55012. З. Завьялов

5277. К вопросу о контроле оптимальных условий электролитической полировки полупроводников. Эпельбуэн, Фроман (Sur le controle des conditions optima du polissage électrolytique des semi-conducteurs. Epelboin I., Froment M.), J. phys et radium, 1957, 18, № 3, Suppl., 60—61 (франц.)

Предлагается использовать оптич. микроскоп для контроля качества электролитич. полировки полупроводников. Приведены микрофотографии поверхности поликристаллич. и монокристаллич. Ge, полученные для разного режима полировки в смеси состава (в *см*³): глицерин 500, H_2O 50, C_2H_5OH 50 и $KF \cdot HF$ — до насыщения. Показано, что лучшие результаты дает полировка при т-ре 80°, напряжении 50 *в* и $D_a = 0{,}5$ *а/см*². Н. И.

5278. Химическая и электрохимическая обработка поверхности алюминиевых отражателей с получением диффузного и диффузнонаправленного отражения света. Осипова Е. В., Материалы по обмену опытом и научн. достиж. в мед. пром-сти, 1957, № 3 (22), 60—64

Для изготовления отражателей с диффузным отражением рекомендуется применять технич. Al (АОО) и сплавы АМ-М и АМц-М; для отражателей с диффузно-направленным отражением технич. Al (АОО) и сплав АМц-М. Для матирования поверхности отражателей хим. способом рекомендуются 2 р-ра: 1) щел. р-р состава (в *г/л*): Na_3PO_4 30, Na_2CO_3 50, Na_2SiO_3 1; 2) кислый р-р состава (в вес.%); H_3PO_4 75, H_2SO_4 19,5, HNO_3 4,5, H_3BO_3 0,4, $Cu(NO_3)_2$ 0,5. Т-ра 1-го р-ра 70°; матовая поверхность с диффузным отражением получается при обработке в р-ре в течение 8—10 мин., полуматовая поверхность с диффузно-направленным отражением — в течение 3—4 мин. Т-ра 2-го р-ра 40°, продолжительность обработки 40 мин. Получается полуматовая поверхность. Для защиты химически матированной поверхности отражателей от коррозии и придания ей механич. прочности рекомендуется анодирование в 18—20%-ном р-ре H_2SO_4 при стандартном режиме (т-ра 18—20°, $D_a = 1$—1,5 *а/дм*², время обработки 10 мин.) и последующее уплотнение анодной пленки в р-ре жидкого стекла. П. Щиголев

5279. К вопросу о химической полировке алюминия и его сплавов. Матулис Ю. Ю., Валентелис Л. Ю., Тр. АН ЛитССР, Liet. TSR mokslų Akad. darbai, 1957, 2Б, 33—39 (рез. лит.)

Проведено исследование полирующих свойств некоторых электролитов, рекомендуемых для хим. полирования алюминия и его сплавов. Опыты по хим. полированию техн. алюминия и дуралюмина проводились в р-рах, состоящих из смесей H_3PO_4, HNO_3 и CH_3COOH, причем процесс осуществлялся с покоящимися и вращающимися образцами. Для хим. полирования техн. Al рекомендуется электролит состава (в *г*): H_3PO_4 1000 (кристаллич.), CH_3COOH (лед.) 120—130, HNO_3 (уд. в. 1,385) 100 *мл*, H_2O 250 *мл*. Т-ра 110—120°, время полирования 1,5—2 мин. Для полирования дуралюмина при той же т-ре необходимо увеличить конц-ии HNO_3 и CH_3COOH. В этом случае установлен следующий оптимальный состав электролита (в *г*): H_3PO_4 (кристаллич.) 1000, CH_3COOH (лед.) 180—200, HNO_3 (уд. в. 1,385) 200 *мл* и H_2O 250 *мл*. Продолжительность полирования 2 мин. Скорость растворения металла равна $2{,}3 \cdot 10^{-3}$ *г/см*² *мин*. Блеск поверхности улучшается при добавлении в электролиты до 0,5 *г/л* $Cu(CH_3COO)_2$ или $Ce(NO_3)_2$. Исследовано влияние т-ры, времени выдержки и скорости вращения образца на процесс растворения поверхности металла и качество полировки. Растворение Al и дуралюмина во время полировки происходит с различной скоростью. Процесс полирования нарушается при вращении образца. При медленном вращении блеск поверхности ухудшается, а при скорости вращения 1500 об/мин глянец полностью исчезает и на поверхности появляются питтинг и язвы. Наряду с этим скорость растворения металла значительно увеличивается. На основании проведенных опытов высказывается предположение о вероятном механизме хим. и электролитич. полирования металлов. Основными факторами, обусловливающими сглаживание поверхности, являются неоднородность окисной пленки на выступах и впадинах и различие в скоростях процесса диффузии участвующих в р-ции в-в на выступах и во впадинах. П. Щиголев

5280. К вопросу блестящего анодирования алюминия. Хеллинг, Нёйнциг (Zur Frage der Glanzeloxierung des Aluminiums. Helling W., Neunzig H.), Metall, 1957, 11, № 6, 490—498 (нем.)

Исследовано изменение микропрофиля и структуры поверхности алюминия и его сплавов [Al(99,7%), Al(99,99%), Al-Mg(06,5% Mg), Al-Si-Mg(0,4% Si)] при хим. электролитич. и механич. полировании и влияние различных видов обработки на качество окисных пленок, получаемых анодированием в р-ре H_2SO_4. Предложено объяснение механизма полирования Al в ванне Эрфтверк. Опыты по хим. полированию Al в ванне Эрфтверк, в которую добавлялась соль радиоактивного Pb, показали, что имеет место быстрый процесс осаждения металлич. Pb на поверхности и его последующее растворение в электролите. Быстрое растворение выделяющегося тяжелого металла является необходимой предпосылкой для осуществления процесса глянцевания. Предполагается, что подобные процессы происходят и при хим. полировании Al в ванне Алуполь V, содержащей соли Cu и других тяжелых металлов. Показано, что при анодировании Al и его сплавов, отполированных пастами сухим способом, наблюдается травление поверхности и уменьшение прозрачности анодных пленок. Этого не наблюдается в том случае, когда удается избежать внедрения полировочного материала в поверхностный слой Al. Чистая и гладкая поверхность, на которой образуются прозрачные и хорошего качества анодные пленки, получается при условии, если после полировки сухим способом применяется кратковременное травление в 10%-ном р-ре NaOH при 80° и затем мокрое полирование. П. Щиголев

5281. Свойства непрозрачных покрытий (на алюминии и его сплавах), полученных путем анодирования в хромовой кислоте. Брейс, Пик (Production and properties of opaque coatings by chromic acid anodising. Brace A. W., Peek R.), Light Metals, 1957, 20, № 230, 166—167 (англ.)

Исследовано влияние напряжения, т-ры, продолжительности анодирования и конц-ии CrO_3 на скорость роста окисной пленки на Al и его сплавах. Изучены также свойства анодных пленок (механич. свойства, коррозионная стойкость и др.). Непрозрачные окисные пленки белого цвета на Al и его сплавах могут быть получены в 10%-ном р-ре CrO_3 при напряжении 30 *в* и т-ре 54,5°, $D_a = 1{,}2$ *а/дм*². При этих условиях пленка толщиной 5 μ получается за 20 мин. анодирования, а толщиной 10 μ — за 1 час. Увеличение конц-ии свободной CrO_3 от 10 до 15% оказывает малое влияние на скорость роста пленки, но уменьшение свободной CrO_3 до 7,8% вызывает уменьшение скорости роста пленки (3,5 μ за 20 мин.). Сплавы, содержащие Cu, и сплавы типа Al-Zn-Mg-Cu можно анодировать по видоизмененному способу, по которому напряжение понижается до тех пор, пока не будет достигнута плотность тока $\sim 1{,}3$ *а/дм*². (Это соответствует напряжению 15—20 *в*). Большинство литейных сплавов

можно также анодировать этим способом. Полученные анодные пленки хорошо окрашиваются и при этом приобретают красивый эмалеподобный вид. Продолжительность крашения составляет 10—15 мин. После анодирования или анодирования и окрашивания рекомендуется производить наполнение пленки в дистилл. воде. Наиболее интересным свойством анодных пленок является их высокая эластичность. Листы с анодной пленкой толщиной 6—8 μ можно сгибать вокруг стержня диам. 25,4 *мм* без образования трещин. Износостойкость пленок несколько ниже, чем пленок, полученных в р-ре H_2SO_4. При нагревании анодированных изделий до т-ры 580° не наблюдается видимых повреждений пленки. Сернокислотные же пленки дают трещины при нагревании > 130°. Коррозионная стойкость в атмосферных условиях таких пленок значительно выше, чем сернокислотных.

П. Щиголев

5282. Сцепляемость электролитических покрытий с титаном. Стэнли, Бреннер (The adhesion of electroplated coatings to titanium. Stanley Connie L., Brenner Abner), Techn. Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1956, 123—127 (англ.)

Разработаны условия осаждения на Ti, Cr- и Cu-покрытий, обладающих сцеплением. При обычной подготовке поверхности Ti осадки Cu, Ni, Fe, Zn, Mn, Cr, Co не сцепляются с Ti. Предварительное осаждение Zn-слоя, травление в органич. р-рителях, металлизация и ультразвуковая обработка не дали положительных результатов. Хорошая сцепляемость Cr-покрытия с Ti получена при обработке Ti в р-ре HF в CH_3COOH (125 *мл/л* 48%-ной HF) в течение 10—15 мин., при которой на поверхности Ti образуется пленка. Через 10—15 мин. на образец в этом же р-ре накладывается переменный ток (60 периодов) $D = 1{,}5$—3,0 *а/дм²* и напряжением 40 *в*. Через 10 мин. образец быстро вынимается, промывается и хромируется в ванне состава (в *г/л*): CrO_3 400, H_2SO_4 4; при т-ре 85° и $D_к = 120$ *а/дм²*. При термич. обработке хромированного Ti в течение 2 мин. при т-ре 800° в инертной атмосфере сцепляемость значительно усиливается (при т-ре 450° сцепляемость не получается такой высокой). Отмечается, что р-р HF в CH_3COOH при стоянии на воздухе теряет HF и энергичнее реагирует с Ti. Устранение первой (хим.) или второй (электрохим.) стадии обработки Ti в смеси HF-CH_3COOH ухудшает сцепляемость. При этой обработке на поверхности образуется фтористый Ti, не растворяющийся в H_2O, слабо реагирующий со слабыми к-тами и растворяющийся в сильных к-тах. Высушенная пленка содержит 37% Ti и 54% F, что близко к соединению TiF_4. Аналогичная обработка Ti перед никелированием дает среднюю сцепляемость (меньше чем с Cr), Cu-покрытие сцепляется лишь после термич. обработки при 800° в атмосфере He в течение 1 мин. Отмечается, что для хорошего сцепления металлич. покрытий с Ti необходим тщательный контроль условий эксперимента. З. Соловьева

5283. Электроосаждение алюминия из раствора хлористого алюминия в органическом веществе. Мерфи, Думас (A new organo — aluminum chloride bath for deposition of aluminum. Murphy Nelson F., Doumas Arthur C.), Techn. Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1956, 162—163 (англ.)

Приведены результаты исследования процесса электроосаждения Al из р-ра $AlCl_3$ в смеси *н*-бутиламина и диэтилового эфира. Электролит готовится добавлением небольших порций $AlCl_3$, растворенного в эфире, к р-ру амина в эфире при охлаждении. Ячейка закрывается и снабжается отсосом. Аноды — Al. Т-ра мало влияет на процесс, ванна удовлетворительно работает в интервале от комнатной т-ры до т-ры кипения электролита. При бо́льших т-рах электролит менее вязок и более электропроводен, осадки несколько более гладкие и блестящие. Для осаждения пригодны все смеси трех компонентов, представляющие одну жидкую фазу (по диаграмме состояния). $ВТ_а$ — теоретический. Аноды склонны к хим. растворению. $ВТ_к = 50$—65%, поэтому состав электролита меняется в процессе электролиза. Применять нерастворимые аноды нельзя вследствие окисления компонентов электролита. Для корректирования часть электролита удаляется, соединения Al удаляются кристаллизацией или выпариванием р-рителя и добавляется достаточное кол-во реагентов для корректирования состава всей ванны. Для смеси, содержащей (в мол. %) $AlCl_3$ 25,6, 2-этил-гексил-амина 15,2 и диэтил-эфира 59,2, блестящие сцепляющиеся осадки Al получаются при $D_к = 2$—12 *а/дм²*. При более низкой $D_к$ получаются полосатые осадки или вообще не осаждается металл. Применение реверсированного тока дает более блестящие осадки на стальных образцах, но не дает удовлетворительных осадков на Cu (можно применять реверсированный ток, если постоянным током получен достаточный слой Al на Cu). Предварительное осаждение тонкого слоя Zn на сталь улучшает сцепляемость Al-осадков. З. Соловьева

5284. Катодное осаждение индия из растворов этилендиаминтетрауксусной кислоты. Бремер, Алха (Die katodische Ausfällung des Indimus aus EDTA-Lösungen. Brehmer T., Alha P.), Suomen kemistiseuran tiedonantoja, 1956, 65, № 3—4, 95—104 (нем.; рез. англ.)

Состав р-ра (в *г/л*): In 11,5; комплексон II 29, декстроза 6; аноды — Pt или In, катоды — Ag, pH = 8—10 (регулируется с помощью NH_4OH). ВТ с повышением $D_к$ вначале растут, а затем уменьшаются. С увеличением pH ВТ уменьшаются. При повышении т-ры In быстро растворяется в этилендиаминтетрауксусной к-те (I) и $ВТ_к$ уменьшается. Структура осадков мелкокристаллич. (тоньше, чем в цианистых ваннах). PC р-ра очень хорошая. Изменение катодного потенциала с $D_к$ имеет полулогарифмич. зависимость. Отмечается, что даже из разб. I можно получать металлич. осадки In с ВТ ~ 40%. З. Соловьева

5285. «Проматирование» — новый высокопроизводительный метод кадмирования. Кнолль (Promat-Glanzkadmium- ein neues Hochleistungsbad. Knoll Emil), Maschinenmarkt, 1957, 63, № 45, 5—6 (нем.)

Изучена работа цианистой ванны для кадмирования с патентованной добавкой (Promat), позволяющей получать блестящие и коррозионностойкие Cd-покрытия при $D_к = 3$—8 *а/дм²*. Состав добавки не приведен. З. Соловьева

5286. Влияние условий электролиза и состава электролита на пористость гальванических никелевых покрытий. Ротинян А. Л., Федотьев Н. П., Мищенкова Е. Е., Дё Ду-хо, Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 5, 716—723

Исследовано влияние компонентов электролита и условий электролиза на пористость (П) Ni-покрытий. Ni осаждался из электролита состава (в *г/л*): $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 166, H_3BO_3 30, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 50, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 20, NaCl 20. П определялась микроскопически после обработки образца в р-ре NaCl 10 *г/л* + $K_3Fe(CN)_6$ 10 *г/л* в течение 10 мин., а затем в р-ре $K_4Fe(CN)_6$ (40 *г/л*). Установлено, что миним. П получается при конц-ии $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,7—0,9 *М/л*, H_3BO_3 0,45 *М/л*, наинизшей конц-ии Cl-ионов и pH 4—5. Добавление в р-р Na_2SO_4, $MgSO_4$ и NaF увеличивает П. Примеси Cu, Zn и Pb увеличивают П при таких

конц-иях, когда они начинают ухудшать качество Ni-осадка. С повышением толщины и т-ры П уменьшается. Начиная с толщины 20 μ и т-ры 50°, П меняется мало. П минимальна при $D_к$ = 1,5 *а/дм²*. Осадки, обладающие миним. П, имеют повышенную коррозионную стойкость. Рекомендуются следующие оптимальные условия электроосаждения Ni-осадков с миним. П (в *г/л*): $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 220, NaCl 10 (или $NiCl_2$ 10—15), H_3BO_3 30, pH 4,2—4,6. $D_к$ = 1,5 *а/дм²*, т-ра 50°, толщина 20 μ.
З. Соловьева

5287. **Изучение влияния некоторых органических добавок на твердость и остаточные напряжения в никелевых осадках.** Ньюэлл (A study of the effect of several organic addition agents on the hardness and residual stress in nickel deposits. Newell I. Laird), Techn. Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1956, 101—104 (англ.)

Изучено влияние *п*-толуолсульфамида (I), сахарина (II) и нафталина (III) на твердость (T) и остаточные напряжения (H) Ni-осадков из сульфаматных ванн. Установлено, что в присутствии добавки I (1—2 *г/л*) при т-ре 32° H резко увеличиваются с повышением $D_к$, а при т-ре 55° — не зависят от $D_к$. T больше зависит от т-ры, чем от $D_к$. При т-ре 32° и $D_к$ 4,2 *а/дм²* можно получить осадки, T которых соответствует 500 ед. по Виккерсу, а при большей т-ре такая T не достигается даже при $D_к$ 8 *а/дм²*. Добавка II больше влияет на T, чем добавка I, но применять высокие $D_к$ нельзя из-за подгорания осадка и разложения II. H при т-ре 20° сильнее меняются с $D_к$, чем с добавкой I, а при повышении т-ры не становятся независимыми от $D_к$, а продолжают возрастать, хотя по величине H остаются низкими. Несмотря на большую T осадков в присутствии II, применение этой добавки ограничено из-за подгорания и хрупкости осадков. Влияние добавки III (4—12 *г/л*) особенно значительно. При любой т-ре увеличение конц-ии III уменьшает изменение H с $D_к$. Высокую T можно получить лишь при низкой конц-ии. Показано, что при определенных условиях (в зависимости от природы и конц-ии добавки) Ni-осадки из сульфаматных ванн могут иметь T > 550 ед. по Виккерсу и H сжатия >350 *кг/см²*, оставаясь совершенно пластичными.
З. Соловьева

5288. **Осаждение никеля и его сплавов.** Кастелл (Nickel and nickel alloy deposits. Castell H. C.), Metal Ind., 1956, 89, № 26, 536—540 (англ.)

Рассматриваются различные способы получения Ni-покрытий, влияние различных факторов (pH, $D_к$, т-ры, конц-ии Cl-ионов и различных добавок) на механич. свойства (твердость, внутренние напряжения, удлинение, силу растяжения) и приводятся данные, характеризующие механич. свойства осадков Ni и его сплавов с Co и Sn, осажденных из стандартных ванн. Обсуждается также уменьшение усталостной прочности никелированной стали. З. Соловьева

5289. **Блестящее никелирование литого железа. Развитие производственного процесса.** Алари (Bright nickel plating on cast iron. Development of a production process. Alary E.), Electroplat. and Metal Finish., 1957, 10, № 7, 227, 230 (англ.)

Описан способ подготовки поверхности деталей с дефектами перед осаждением Cu-подслоя и блестящего Ni-покрытия.
З. Соловьева

5290. **Некоторые характеристики электролитических осадков железа.** Макс, Ван-Хаутенк (Some characteristics of electroformed iron deposits. Max A. M., Van Houten G. R.), Techn. Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1956, 136—150 (англ.)

Изучено влияние состава р-ра и условий электролиза на $BT_к$, внутренние напряжения (ВН), силу растяжения, удлинение, хрупкость осадков Fe и питтингообразование. Электроосаждение Fe проводилось из р-ра состава (в *г/л*): $FeCl_2 \cdot 2H_2O$ 300, $CaCl_2$ 150. Показано, что основным фактором, влияющим на BT, является кислотность р-ра, а т-ра и перемешивание влияют меньше. В кислых р-рах (0,5 н. HCl) BT составляет ~ 7%, а в 0,05 н. —96%. При низкой т-ре осадки имеют высокие ВН. Миним. т-ра 90°, повышение т-ры улучшает механич. свойства осадков. Увеличение конц-ии Fe^{3+} уменьшает образование питтингов, но увеличивает ВН, так же как кислотность. Для ограничения питтингообразования необходимо 0,5 *г/л* Fe^{3+} и pH 1,4, но ВН осадков при этих условиях — на максим. пределе. Изменение $D_к$ 1—18 *а/дм²* мало влияет на физ. свойства осадков. Перемешивание повышает BT, но лишь при низкой т-ре. Наличие $CaCl_2$ в электролите уменьшает потери испарения и улучшает пластичность осадков. Присутствие Cu вызывает образование грубых губчатых осадков, уменьшает ВН. Mn и Ni (1 *г/л*) увеличивают удлинение осадков (с 3 до 7%) и питтингообразование. В больших конц-иях Mn и Ni вредны. Оптимальные условия электроосаждения Fe: т-ра не < 90° (желательно 104°), $D_к$ = 12 *а/дм²* при 93°, конц-ия Fe^{3+} 0,5 *г/л*, pH 1,2—1,6. Допустимая конц-ия Mn и Ni 1,0 *г/л*, Cu < 0,02 *г/л*.
З. Соловьева

5291. **Электроосаждение хрома на необычные сплавы.** Леви (Electroplating chromium on unusual alloys. Levy Charles), Techn. Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1956, 219—222 (англ.)

Изучены условия подготовки поверхности ряда жаростойких сплавов перед электроосаждением Cr из р-ра, содержащего 250 *г/л* CrO_3 + 2,5 *г/л* H_2SO_4, при т-ре 55°. Установлено, что качеств. осадки Cr на поверхности стали SAE 4240, Mo и нержавеющей стали 502 получаются при следующей подготовке: погружение в 50%-ный р-р HCl на 1 мин., после холодной промывки — погружение в электролит на 30 сек. без тока, а затем анодная обработка при $D_а$ = 15,8 *а/дм²* в течение 20 сек., после чего включается $D_к$ = 31,6 *а/дм²*. Поверхности изделий из сплава V-36, инконеля X, S-816 и Хастеллоя C требуют следующей подготовки: погружение в р-р 50%-ной HCl на 1 мин., после холодной промывки — анодная обработка в р-ре, содержащем 240 *г/л* $NiCl_2$ и 150 *см³/л* HCl, при 2 *в* в течение 20 сек. (5,3 *а/дм²*), катодная обработка в этом же р-ре при тех же условиях в течение 2 мин., затем погружение в электролит на 30 сек. без тока с последующим наложением $D_к$ = 31,6 *а/дм²*. Сплав Хастеллой B, стеллит 21 и нержавеющую сталь 19-9 DL нужно после обработки в 50%-ном р-ре HCl погрузить в горячий р-р (71°) конц. HNO_3 на 30 сек., после чего следует погружение в электролит без тока на 30 сек., а затем электролиз при $D_к$ = 31 *а/дм²*. При указанных обработках сцепляемость осадков толщиной в 50—75 μ удовлетворительная.
З. Соловьева

5292. **Электроосаждение хрома на орудийные стволы.** Лам, Янг (Chromium plating of gun bores. Lamb V. A., Young J. P.), Techn. Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1956, 260—266 (англ.)

Рассматриваются физ. свойства, предъявляемые к покрытиям орудийных стволов, и степень соответствия этим требованиям покрытий Cr и других металлов и сплавов. Описан способ подготовки поверхности орудийных стволов перед электроосаждением, обеспечивающий получение качеств. Cr-покрытий, отличающийся операцией электрополировки, проводимой в р-ре состава (в вес.%): H_3PO_4 35—40, H_2SO_4 45—55,

H_2O_2 10—15 при т-ре 40—60° и $D_а$ = 25—50 *а/дм²*, при которой снимается от 75 до 150 μ стали в час. Указывается, что при меньшей скорости снятия удаление металла по длине орудия происходит более равномерно. Описаны особенности проведения процесса хромирования, вызванные специфич. формой катода и необходимостью получения равномерной и точной толщины покрытия, в частности, требования, предъявляемые к анодам и перемешиванию электролита, и рассматриваются факторы, влияющие на равномерность покрытия (сопротивление анода, конц-ия Cr^{3+} и Fe в электролите, $D_к$, эксцентричность расположения анода и т. д.). Отмечается, что увеличение $D_к$ уменьшает относительную толщину осадка на верхнем конце ствола. З. Соловьева

5293. Электроосаждение сплавов золото-медь. Красиков Б. С., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 5, 799-802

При электроосаждении сплава Cu-Au из цианистых электролитов в зависимости от $D_к$ можно получить сплавы различного цвета. Оптимальные условия: состав электролита (в *г/л*). Au металлич. 8—2; Cu металлич. 18—20; KCN своб. 18, т-ра 62°, аноды — чистое Au, $D_к$ = 1,1—2,2 *а/дм²*. Вначале $D_к$ = 2,2—1,8 *а/дм²* и осадок содержит 41—45 вес. % Cu, затем $D_к$ уменьшают до 1,1—1,3 *а/дм²* и верхний слой осадка содержит 29—34 вес. % Cu, отвечая по цвету золоту 583 пробы. Сплав Cu-Au тверже, чем чистое Au (на 40—60%), и более износоупорен. С увеличением $D_к$ уменьшается ВТ (от 80 до 10%) и увеличивается содержание Cu в осадке (до 50 вес. % Cu). Покрытия при толщине 2,5 μ полублестящие, без матовости и нуждаются в полировке или крацевании. Я. Лапин.

5294. Покрытие стальных, обложенных алюминием втулок подшипников. Биб, Ротшилд, Ле-Брасс (Overlay plating of steel — back aluminum — lined sleeve bearings. Beebe A. H., Jr, Rothschild B. F., LeBrasse G. J.), Techn. Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1956, 164—171 (англ.)

Описан метод электроосаждения сплава Pb на поверхность стальных, обложенных Al втулок подшипников, обеспечивающий хорошее сцепление, низкую диффузию, небольшое изменение размеров в процессе очистки и травления, невысокую стоимость и высокую производительность. После обезжиривания в перхлорэтилене поверхность травится в р-ре NaOH 125 *г/л* при т-ре 55° в течение 2 мин. При этом удаляется слой толщиной 3,7—5 μ, при меньшем удалении не обеспечивается достаточная сцепляемость. Наилучшие результаты дает последующее травление в р-ре 28—35 *г/л* CrO_3 + 260—300 *г/л* H_2SO_4 при комнатной т-ре и перемешивании в течение 1 мин. Затем следует обработка в цинкатном р-ре уд. ~ 540 *г/л* в течение 30 сек. при т-ре 40—43° (большая и меньшая т-ры дают худшую сцепляемость). На Zn осаждается тонкий слой Cu из цианистой ванны, содержащей 80—90 *г/л* Cu, < 5 *г/л* свободного цианида, pH 10,0—10,2 при т-ре 26—32°, $D_к$ = 4,3—5,4 *а/дм²* в течение 2 мин. (толщина 2,5 μ) для предотвращения растворения Zn в последующей операции осаждения сплава. Затем производится нейтр-ция в р-ре HBF_4 для удаления остатков р-ра Cu и осаждение сплава состава (в %): Cu 2,0—2,5, Sn 9—11, Pb — остальное толщиной 25,4 μ из р-ра, содержащего (в *г/л*): Pb [в виде $Pb(BF_4)_2$] 135—150, Sn [в виде $Sn(BF_4)_2$] 9—11, Cu [в виде $Cu(BF_4)_2$] 1,5—2,5, HBF_4 20—40, H_3BO_3 — почти до насыщения, гидрохинон 1,0—1,3, желатина 0,5 или меньше; pH 0,2—0,3; $D_к$ = 5,4—10,8 *а/дм²*, т-ра комнатная. Аноды — 10% Sn + 90% Pb. Аноды обязательно погружать в чехлы или диафрагмы. Между каждой операцией — промывка. З. Соловьева

5295. Полный полярографический анализ цианистой ванны для цинкования. Коллард, Лю (Complete polarographic analysis of cyanide zinc plating baths using a simplified apparatus. Collard T. H., Jr, Liu David K. H.), Techn. Proc. Amer Electroplaters' Soc., 1956, 56—59 (англ.)

Новый полярограф, использующий упрощенную схему, делает возможным определение кол-в Zn, $NaCN_{общ}$, NaOH и Na_2CO без предварительной обработки р-ра. Перед определением $NaCN_{общ}$ в р-р вводится Na-соль этилендиаминтетрауксусной к-ты для освобождения CN-ионов из комплекса. Конц-ия Na_2CO_3 этим методом определяется менее точно, чем конц-ии остальных компонентов. В качестве фонов используются р-ры KNO_3, $NH_4Cl—NH_4OH$, $(C_2H_5)_4NOH$. Полный анализ проводится вдвое быстрее по сравнению с хим. методами. З. Соловьева

5296. Быстрый анализ цианистых электролитов. Мьюрака (Rapid analysis of cyanide plating baths. Muraca R. F.), Techn. Prod. Amer. Electroplaters' — Soc., 1956, 223—229 (англ.)

Описан новый манометрич. способ анализа цианистых электролитов на содержание кол-ва свободного и общего цианида, основанный на р-ции с гипохлоритом, при которой образуется азот. Описан прибор, в котором производится р-ция и собирается газообразный продукт, давление которого служит колич. мерой содержания цианида в р-ре, и проведение анализа с предварительным снятием калибровочных кривых. Метод дает возможность определить содержание свободного цианида в таких электролитах, в которых это нельзя сделать хим. способом. З. Соловьева

5297. О работе анодов гальванических ванн. Дезидерьев Г. П., Изв. Казанск. фил. АН СССР. Сер. хим. н., 1957, вып. 3, 57—61

Рассматривается влияние различных факторов на протекание анодного процесса различных гальванич. ванн (влияние pH и Cl-ионов на работу Ni-анодов, свободного цианида и pH на работу анодов в ваннах латунирования) и обсуждается механизм этого влияния. З. Соловьева

5298. Растворенные газы в электролитических ваннах. Таккер, Бьюкман (Dissolved gases in plating baths. Tucker W. M., Beuckman F. O.), Techn. Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1956, 118—122 (англ.)

Изучена роль растворенных в электролите газов (O_2, H_2, N_2) в образовании питтинга на поверхности электролитич. осадков и описан анализатор для колич. определения их в электролитах. Показано, что электролиты содержат значительное кол-во растворенных газов, которые при достижении насыщения или вытеснении образующимся при электролизе водородом являются причиной появления питтингов. Рекомендуется проводить периодич. обезгаживание части электролита с целью поддержания общего кол-ва газов в р-ре ниже растворимости присутствующих газов. З. Соловьева

5299. Определение толщины металлических покрытий. II. Бермудес-де-Кастро-и-Москера (Determinación del espesor de capa en recubrimientos metálicos. II parte. Bermudez de Castro y Mosquera José M.), Bol. Sindic. nac. metal, 1957, **16**, № 177, 9—12 (исп.)

Описаны общие методы определения толщин металлич. покрытий. Часть I см. РЖХим, 1957, 64032. А. Гутмахер

5300. Электролитический титан. Сайберт, Стейнберг (Electrolytic titanium. Sibert M. E., Steinberg M. A.), J. Metals, 1956, **8**, № 9, 1162—1168 (англ.)

Обзор работ по электролитич. получению Ti из расплавленных окисных и галоидных соединений Ti, а также процессов с растворимыми анодами (для рафинирования) и их оценка. Библ. 54 назв.

З. Соловьева

5301 Д. **Исследование электролитического осаждения сплава никель — фосфор применительно к ремонту деталей тракторов и автомобилей.** **Потапов** Г. К. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т механиз. и электрифик. с. х., М., 1957

5302 П. **Скользящие детали машин и способ их изготовления.** **Габриэль, Штратман** (Gleitende Maschinenteile und Verfahren zu ihrer Herstellung. Gabriel Alois, Stratmann Hermann) [Alois Gabriel, Hans Schäfer, Hermann Stratmann]. Пат. ФРГ 952953, 22.11.56

На скользящие поверхности деталей машин из высоколегированной хромистой стали наносят покрытие, твердость которого уменьшается от внутренних слоев к наружным. Твердость наружного слоя $\leqslant$ 40 HR. Это покрытие состоит из Cr, или является многослойным (Cr-Cu-Cd или Cu-Cd-Ag). Получение Cr-покрытия с меняющейся твердостью осуществляют путем изменения режима электролиза: $D_к$, т-ры, pH и т. д. По другому варианту хромированную поверхность скользящих деталей протравливают (р-ром HCl, анодно в кислой или щел. ванне) и затем гальванич. путем наносят покрытие из других металлов необходимой твердости. Л. Херсонская

См. также: Состав изоляции кожуха аккумуляторной батареи 6468. Конструкция лабор. ванны для электролиза хлористого натрия 4440. Определение качества гальванич. покрытий 5018. Электрохим. методы испытаний оловянных покрытий 5017. Причины зависимости скорости электроосаждения Cu от т-ры 3962. Электролитич. осаждение металлов в бесцианистых электролитах током переменной полярности 3985. Распределение тока в электролизерах 3960. Структура электролитич. Ag 3961. Внутренние напряжения покрытий 3964. Анодный эффект при получ. Al 3972. Получение: Ti 3973, 3974; Ta 3975. Прибор для измерения эластичности анодных пленок 4441.

КЕРАМИКА. СТЕКЛО. ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА. БЕТОНЫ

Общие вопросы

Редакторы *П. П. Будников, С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

5303. **Современное состояние исследований и предстоящие задачи в области силикатов.** **Дитцель** (Die angewandte Silikatforschung, ihr derzeitiger Stand und ihre Probleme. Dietzel A.), VDI — Zeitschrift, 1956, 98, № 36, 1975—1986. Diskuss., 1984—1986 (нем.)

5304. **Стабильность алюмосиликатов.** **Флад, Кнапп** (Stability of the aluminum silicates. Flood H., Knapp W. J.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 6, 206—208 (англ.)

Исходя из тройных систем $Al_2O_3 — SiO_2$ с CaO, MgO или FeO, авторы показывают, что величины свободной энергии образования кианита, андалузита и силлиманита по р-ции $Al_2O_3 + SiO_2 = Al_2O_3 \cdot SiO_2$ находятся в пределах от 0 до 10 *ккал*, вместо до сих пор принятых 40—45 *ккал*. Этот результат может быть также при рассмотрении зависимости величин свободной энергии образования от ионного потенциала силикатообразующего катиона. Это подтверждается диаграммой, выражающей эту зависимость для некоторых силикатов, карбонатов и сульфатов. А. Говоров

5305. **Изучение реакции взаимодействия между кислородом и смесями каолинита и некоторых хлоридов металлов при повышенных температурах.** **Додсон** (A study of the reaction between oxygen and mixtures of kaolinite and certain metal chlorides at elevated temperatures. Dodson Vance H.), Ohio J. Sci., 1957, 57, № 1, 29—37 (англ.)

Рентгенографическим и дифференциальным термич. анализом определен состав конечных твердых продуктов при взаимодействии кислорода и смесей прокаленного при 650° каолинита (I) из Алабамы (его хим. состав (в %): SiO_2 46,69%, Al_2O_3 39,67, H_2O 12,60) с х. ч. NaCl (II) и $CaCl_2$ (III) в следующих соотношениях: I : II = 1 : 1; I : II = 1 : 2; I : III = 1 :1; I : III = 1 : 2; I : III = 2 : 1; I : II : III = 1 : 1 : 2; I : II : : III = 1 : 2 : 4; (I прокаленный при 1000°): II : III = = 1 : 2 : 4. Т-ра процесса 600, 700, 800°. Помимо состава твердых продуктов, приведены кол-ва выделившегося при р-циях Cl_2 и константы скорости р-ции первого порядка при различных скоростях потока O_2 (2,86; 4,68; 7,68 *л/час*). Установлено, что каолинит является не только акцептором для образующихся окислов Na и Ca, но также служит катализатором при замещении иона Cl в хлоридах металлов. М. Карапетьянц

5306. **Изучение условий образования силикатов стронция.** **Глушкова В. Б., Келер Э. К.**, Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 4, 517—523

Комплексным термич. анализом, а также хим. и рентгенографич. анализами изучено поведение при нагревании смесей различного состава в системе $SrCO_3 — SiO_2$. Подтверждено существование соединений: Sr_3SiO_5, Sr_2SiO_4, $SrSiO_3$. Установлено, что в смесях $SrCO_3$ с SiO_2 (аморфная SiO_2) независимо от соотношения исходных компонентов первоначально образуется ортосиликат. Образование ортосиликата начинается при 900°. При нагревании смеси $SrCO_3 : SiO_2 = 1 : 1$ также сначала образуется Sr_2SiO_4 и лишь при 1300° наблюдается быстрое образование метасиликата. В смесях, богатых $SrCO_3$, при 1100° наряду с ортосиликатом происходит образование Sr_3SiO_5. Образование ортосиликата и трехстронциевого силиката не вызывает изменения объема образца, в то время как образование метасиликата связано с ростом образца. В. Кушаковский

5307. **Об адсорбционных и отбеливающих свойствах некоторых болгарских природных силикатов.** **Димитров, Русчев, Беличев, Дончев** (Върху адсорбционните и избелващите свойства на някои български природни силикати. Димитров Д., Русчев Д., Беличев П., Дончев М.), Годишник Хим.-технол. ин-т, 1955 (1956), 2, № 1, 113—125 (болг.; рез. русск., нем.)

Исследовано 14 болгарских природных силикатов (глины, каолины, трасс и кизельгур) после термич. активирования в температурном интервале от 110 до 400° и после кислотного активирования HCl или H_2SO_4 с конц-ией от 1 до 20%. Адсорбционная способность проверялась по бензольному методу, а отбеливающая способность — по фактору обесцвечивания. Оптимальная т-ра термич. активирования различна для отдельных природных силикатов и изменяется от 150 до 400°, а оптимальная конц-ия к-ты при кислотном активировании колеблется от 1 до 10%. Р. Рыжиков

5308. **Стабилизация глинистых растворов декстрином.** **Беньковский В. Г., Каганская К. А., Сухарев С. С.**, Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1957, вып. I, 76—82 (рез. казах.)

Изучено стабилизирующее действие декстрина на суспензии макатской, ушканской и бентонитовой глин (даны их валовые хим. анализы и анализ водн. вытя-

жек). Приведены графики, характеризующие влияние на адсорбцию декстрина, времени взаимодействия, т-ры, конц-ии декстрина, конц-ии NaCl в р-ре. Для глинистых р-ров до и после их обработки декстрином (1,2,3,4, 5%) определены уд. вес, вязкость по СПВ-5 в 1 сек. водоотдача в 1 *см*³ за 30 мин., отстой в процентах, толщина корочки в *мм*. Проведено промышленное испытание р-ров, стабилизированных декстрином, при бурении двух крелиусных и двух глубоких скважин. Установлено: величина адсорбции зависит от природы глин; адсорбция заканчивается в течение нескольких минут и пропорциональна конц-ии декстрина; оптимальная т-ра адсорбции 10—20°; обработка глинистых р-ров декстрином (особенно маисовым) в условиях высокой солености жидкой и твердой фаз значительно облегчает и ускоряет проходку скважин.
М. Карапетьянц

5309. **Сравнение адсорбционных способностей некоторых белорусских глин. Барон Н. Л., Голосова А. П., Данилов И. Н., Карпекина В. И., Ласовская А. С., Малашенко К. Е., Першин А. Г., Сергиевич И. П.,** Сб. студ. научн. работ. Белорусск. политехн. ин-т, 1957, вып. 3, 170—171

Произведено сравнение адсорбции метиленового синего из р-ра красителя 4 глинами различных месторождений Белоруссии и одним монтмориллонитом при конц-иях р-ра 0,1; 0,25; 0,3; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0 *мг/мл* красителя. Навески глин 0,05 и 0,1 *г* (результаты приведены к 1 *г* глины). Изменение кол-ва красителя после 20—25-минутного встряхивания и трехсуточного отстаивания в темном месте оценивалось по определению равновесной конц-ии с помощью фотоэлектрокалориметра. Кол-ва красителя, необходимые для предельного насыщения поверхности 1 *г* адсорбента, определялись по изотермам адсорбции. Установлено, что монтмориллонит высаливает метиленовый синий из р-ров, а исследованные глины по адсорбционной способности можно расположить в следующем порядке: Бобруйская глина > глина месторождения «Лужа» > > глина Минского черепичного з-да > Витебская глина.
М. Карапетьянц

5310. **Поляризационный микроскоп и его применение в керамике. Феттер** (Das Polarisationsmikroskop und seine Anwendung in der keramischen Industrie. Vetter Hans), Euro- Ceramic, 1957, 7, № 5, 122—124 (нем.)

5311. **Метод концентрирования без коагуляции разбавленных глинистых суспензий. Маккензи, Фаркуарсон** (A method for concentration of dilute clay suspensions without coagulation. Mackenzie R. C., Farquharson K. R.), Clay Minerals Bull., 1956, 3, № 15, 7 (англ.)

Для концентрирования сильноразб. глинистых суспензий, полученных после процесса электрофореза, предложен метод вакуумной перегонки, не приводящий к коагуляции. Т-ра процесса 30°.
М. Карапетьянц

5312. **Влияние легкоподвижного алюминия и силиция на структурную вязкость и предельное напряжение сдвига глинистых суспензий. Папуашвили С. Н., Шишниашвили М. Е., Агладзе Л. Д.** (ადვილმოძრავი ალუმინისა და სილიციუმის გავლენა თიხის სუსპენზიების სტრუქტურულ სიბლანტესა და ძვრის ზღვრულ წინაღობაზე. პაპუაშვილი ს., შიშნიაშვილი მ., აგლაძე ლ.), ქიმიის ინ-ტის შრომები, Тр. Ин-та химии. АН ГрузССР, 1957, 13, 3—16 (груз.; русск.)

Изучены структурные явления в водн. суспензиях из электродиализованного аскангеля и из предварительно обработанных щелочью аскангеля и иорской глины при изменении кол-в Al и Si. Установлено, что при возрастании кол-ва обменного Al в суспензиях электродиализованного аскангеля уменьшаются структурная вязкость (СВ) и динамич. напряжение сдвига (ДНС) и резко возрастает водоотдача (ВО), что связано с постепенным уменьшением гидрофильности и электрокинетич. потенциала поверхности частиц аскангеля. При обработке суспензий аскангеля и иорской глины возрастающим кол-вом щелочи до pH < 10 соединений легкоподвижного Al и Si образуется мало и за счет обогащения обменного комплекса глин ионами Na возрастают СВ и ДНС и уменьшается ВО. При pH > 10 резко возрастают кол-ва образовавшихся легкоподвижных Al и Si и соответственно понижаются СВ и ДНС и растет ВО.
М. Карапетьянц

5313. **Изучение зависимости цвета и некоторых физико-механических свойств черепка от состава масс и условий обжига. Яговдик Н. К., Кисель И. Ц.,** Сб. научн. работ. Н.-и. ин-т стройматериалов М-ва пром-сти строит. материалов БССР, 1957, вып. 5, 76—89

Для 2 белорусских глин изучено влияние на цвет и некоторые физ.-мех. свойства черепка изменение содержания CaO (добавка 5,10,15 и 20% $CaCO_3$ в виде известкового молока), т-ры обжига (850, 950, 1000, 1050 и 1100°) и газовой среды (окислительная и восстановительная). Установлено: повышение т-ры обжига во всех случаях вызывает изменение цвета, но характер его и интенсивность различны в зависимости от содержания CaO и среды обжига; содержание CaO влияет на изменение цвета очень резко при обжиге на 1050—1100°, при более низких т-рах сказывается лишь незначительно; содержание свободной CaO растет с ростом добавки $CaCO_3$, достигая ~ 1,8%, и уменьшается с повышением т-ры обжига; при обжиге на 1050—1100° и при высоком содержании CaO материал полностью перерождается в изотропную светло-окрашенную массу волокноподобного строения.
М. Карапетьянц

5314. **Материалы по исследованию кирпичных глин некоторых месторождений Молотовской области. Воскресенский В. К.,** Уч. зап. Молотовск. ун-т, 1956, 10, № 2, 185—208

Исследована пригодность для произ-ва кирпича и кровельной черепицы глин 11 месторождений Пермской обл. Произведены: хим. и механич. анализы по Сабанину — Робинзону; определение нормального водосодержания; потери воды на воздухе, в термостате при 105° и при прокаливании на 825°; определение линейной усадки при сушке и обжиге (на 825°) и пластичности по Аттербергу. Раицональный анализ проведен по методу Лунге и Мильберга, теоретич. огнеупорность подсчитана по ф-лам Шуэна и Новопашина.
М. Карапетьянц

5315. **Сравнительное изучение спекающихся глин некоторых месторождений Франции и Германии. Никола** (Etude comparative de quelques argiles du Westerwald, du Palatinat et de la region de Chateaubriant. Nicolas J.), Bull. Soc. franç. céram., 1957, № 35, 127—134. Discuss., 134 (франц.; рез. англ., нем.)

Результаты хим. термич. и рентгеновского анализов показывают, что французская глина состоит, подобно германским, из смеси каолинита и гидрослюд с примесью кварца.
А. Говоров

5316. **Содержание гумуса в глинах и влияние на некоторые коллоидные свойства их обработки перекисью водорода. Сираки** (（粘土に含まれている腐植の量と過酸化水素水處理による諸性質の變化. 素木洋一), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 65, № 735, 55—65 (японск.; рез. англ.)

Определено содержание гумуса в 7 разновидностях японских глинистых материалов. Установлено: исследованные материалы в большинстве случаев содержат значительные кол-ва гумуса, но не существует какой-либо зависимости между содержанием гумуса и окраской глин, значениями их pH или величиной набухания; степень разложения гумуса перекисью водорода не за-

висит от конц-ии гумуса; обработка H_2O_2 не только разрушает комплекс глина — гумус, но также и снижает кол-во растворимых солей, увеличивает дисперсность и вязкость; обработанные H_2O_2 глины имеют малую скорость осаждения и большой объем осаждения; гумус в глинах разлагается примерно при 250—550°; при добавлении H_2O_2 в шликер ускоряется разложение соединений железа под действием SO_2; обработанная H_2O_2 глина имеет бо́льшее термич. расширение в интервале разложения, но гораздо бо́льшее сжатие при 100—200° благодаря поглощенной влаге. См. РЖХим, 1957, 27592. М. Карапетьянц

5317. **Минералогический состав и свойства осадочных глин из Лебрихи (Испания). Гарсия, Каллисо, Гарсия** (Mineralogical composition and properties of sedimentary clays from Lebrija (Spain). Garcia F. Gonzalez, Callizo A. Peyro, Garcia S. Gonzalez), Clay Minerals Bull., 1956, 3, № 16, 62—67 (англ.)

Для нескольких образцов отбеливающих глин из Лебрихи (глины целиком и их фракции $> 1{,}12$ μ; 1,12—0,3 μ; $< 0{,}3$ μ) проведены: хим. анализ, дифференциальный термич. анализ, снятие кривых дегидратации, рентгенографич. и электроноскопич. определения. Установлено, что эти глины состоят из примерно равных кол-в аттапульгита и иллита. М. Карапетьянц

5318. **Методы обогащения каолина. Баума** (Kaolin előkészítési eljárások. Bauma Viktor), Báyász. lapok, 1957, 12, № 1, 37—41 (венг.)

Краткое описание различных методов обогащения каолина.

См. также: Определение SiO_2 4311. Определение катионов, способных к обмену в глинах и слюдах 4333. Анализ шлаков глин 4334

Керамика. Полупроводники

Редакторы *С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова*

5319. **Исследование поведения спекшихся материалов при высоких температурах. Мейер-Хартвиг** (Der Stand der Hochtemperatur-Sinterwerkstoff-Forschung. Meyer-Hartwig Eberhard), Jahrb. Wiss. Ges. Luftfahrt, 1955. Braunschweig-Berlin, 1956, 332—341 (нем.; рез. англ., франц.)

Изложено содержание проведенных до 1945 г. в Германии и Италии работ в области жаропрочных пористых керамич. и металлокерамич. материалов для лопаток газовых турбин и сопел для ракет. При применении керамич. материалов для лопаток возник ряд трудностей, связанных с различием коэф. расширения керамич. деталей и металлич. оснований, к которым они крепятся. В связи с этим были разработаны лопатки с переменным по высоте составом материала, у которых основание выполняли из металла, затем следовал участок «полуметалла», состоящий из смеси керамики и металлов, а верхняя часть из одной керамики (напр., для лопаток колеса турбины масса «полуметалла» состояла (в вес. %): SiC 50, Fe 47, Ni 3; (спекание в атмосфере 50% H_2 + 50% N_2 при 1250°). Приведены некоторые свойства «полуметаллов». Описана методика и оборудование для определения $\sigma_{из}$ при высокой т-ре и термостойкости лопаток. Приведены соображения о дальнейших путях развития «полуметаллов», в частности рассмотрен способ спекания. См. РЖХим, 1956, 75738. В. Злочевский

5320. **Образование керамических поверхностей вследствие действия поверхностного натяжения шликера. Салманг, Ден, Врумен** (Die Gestaltung der keramischen Oberfläche durch Auswirkung der Tonoberflächenspannung. Salmang H., Deen W., Vroemen A.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1957, 34, № 2, 33—38 (нем.)

Медленным вливанием водн. шликера в гипсовую форму можно получить керамич. изделия с ярко выраженной внешней гофрированной поверхностью. При вливании фарфорового шликера в течение 8 час. ширина горизонтальных полос достигает 2,5 *мм*. Эти полосы являются результатом образования на поверхности шликера пленки, богатой тонкодисперсными частицами глины. Пленка высыхает частью вследствие местного отсасывания воды гипсом, частью вследствие ее испарения. Таким образом, на поверхности шликера действует как физ. поверхностное натяжение, так и натяжение, вызванное высыханием и отсасыванием воды. Тиксотропные шликера имеют недостаточно плотную пленку, хорошо разжиженные шликера — прочную пленку. Наличием этой пленки можно объяснить образование гладкой поверхности изделия со стороны шликера, образование горизонтальных полос на внешней стороне отлитого изделия, неоднородность поверхности шликера по сравнению с остальной массой, образование черепка, действие добавок, улучшающих смачивание, пластичность и вязкость шликера. В. Кушаковский

5321. **Вздутие при обжиге изделия. Боден** (Produits boursouflés à la cuisson. Bodin Victor), Ind. céram., 1957, № 487, 203—205 (франц.)

Рассматриваются неповерхностные вздутия в виде прыщей или пузырьков, а вздутия, природу которых бывает не легко установить, в виде крупных желваков, изменяющих конфигурацию изделий. Рассматриваются возможности образования вздутий от следующих причин: при образовании сернистого газа от разложения сульфатов, при образовании углекислоты от разложения карбонатов, воздуха, удержанного массой, и паров воды от недостаточной сушки и дегидратации глин. $Al_2(SO_4)_3$ разлагается при 700°, $MgSO_4$ при 800—900°, $CaSO_4$ — ниже 1200° в окислительной атмосфере и разрушается в восстановительной среде в пределах 950—1000°. Пирит может быть причиной вздутий поверхности изделий, если поры черепка закрываются от разложения сульфатов. Для устранения пороков необходимо отсортировать слои глины с большим содержанием пирита или подвергать такую глину зимованию на открытом воздухе. Пирит при этих условиях окисляется в $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, а последний легко растворяется и уносится дождевыми водами. Карбонаты легко разлагаются в пределах 500—800° и не могут являться причиной описываемых вздутий. Воздух, заключенный в массе, может вести к вздутиям поверхности изделий лишь при их пережоге и быстром подъеме т-р. Практикой отмечено, что недостаточно пердварительно высушенные кафели иногда при обжиге покрываются вздутиями. При вскрытии поверхности последних обнаруживается черная сердцевина с кавернами. Причиной образования C может быть содержание в глине органич. в-в, напр. лигнита. При быстром обжиге и уплотнении поверхностного слоя в изделии остаются заключенными воздух, C и пары воды. Кол-во воздуха недостаточно для сжигания C, и основная р-ция C происходит с парами воды. При этом из одного объема паров воды образуются два объема газообразных продуктов. Оба газа являются сильными восстановителями и переводят окись Fe в закись, вызывая образование метасиликата Fe. Следовательно, если внешние слои массы являются окисленными, то внутренние слои являются восстановленными и более легкоплавкими, и под влиянием газообразных продуктов легко вспучиваются и вызывают образование крупных желваков. Во

избежание вздутий рекомендуется изделия перед обжигом хорошо высушивать и обжиг вести только в окислительной среде с медленным подъемом т-р. С. Т.

5322. **Влияние формы и расположения глинистых частиц на усадку изделий. Ефремов Г. Л.,** Стекло и керамика, 1957, № 6, 14—17

Растрескивание и деформация фарфоровых изделий рассматриваются как следствие ориентации чешуйчатых и удлиненных минер. частиц в фарфоровой массе. Для изучения ориентации частиц в просяновском каолине, часов-ярской, глуховецкой и латненской глинах были изготовлены на поршневом перссе опытные стерженьки диам. 5 *мм*. Протяжка массы производилась при рабочей влажности. Степень ориентации чешуйчатых и удлиненных частиц характеризовалась разницей в усадке по длине и диаметру образцов. Установлено, что разница в усадке возрастает с увеличением степени ориентации частиц при формовке. Замена воды керосином при затворении часов-ярской глины уменьшает разницу в общей усадке с 24 до 8,9%. Величина усадки связана с минералогич. составом и размером частиц. Указывается, что ориентация частиц зависит от различной скорости движения потоков пластичной массы или жидкого шликера при их формовании. Пользуясь методикой общего и местного окрашивания фарфорового шликера 1% окисью Co, был изучен характер движения окрашенной струи по сравнению с направлением и расположением трещин на опытных образцах после сушки и обжига. Установлено, что основной причиной деформации и растрескивания изделий при сушке и обжиге является разница в усадке по разным направлениям, связанная с определенной ориентацией покрытых водн. пленкой чешуйчатых и удлиненных частиц на отдельных участках изделий. Указываются способы искусств. улучшения структуры черепка, которые целесообразно применять при разработке методов пластичного формования и литья керамич. изделий.

Г. Масленникова

5323. **Керамика в самолетостроении. Стерри** (Ceramics holds key to aircraft development. Sterry W. M.), Ceramic. Ind., 1957, 68, № 5, 92—94, 113 (англ.)

Перед пром-стью самолетостроения возникает проблема преодоления термич. барьера. Наиболее перспективным является применение керамики на самолете (С) в виде защитных покрытий для высокопрочных низколегированных и высоколегированных сталей. Они должны наноситься тонким слоем, сохранять стойкость до 430° и защитные свойства в течение 5—10 лет. Керамич. покрытия для защиты от газовой коррозии при 700—820° нужны для деталей, близких к С двигателям, если в этих зонах применяется Ti и его сплавы, использованию которых препятствует их азотная и кислородная хрупкость при длительном нагревании > 650°; для них могут быть использованы типовые эмалевые покрытия, как для листовой стали. Применяемое хромирование износостойких деталей С неудовлетворительно из-за снижения твердости при нагревании и может быть заменено покрытиями из чистых окислов, эмалями или керметами. Возможно также применение керамич. материалов для теплоизоляционных покрытий, для смазки при прессовании деталей из Ti-сплавов, для нанесения многочисленных надписей на горячих деталях и для арматуры.

В. Злочевский

5324. **Применение дифференциального термического анализа для определения точки Кюри. Блум, Паладино, Рубин** (Differential thermal analysis technique for determining Curie points. Blum S. L., Paladino A. E., Rubin L. G.), Amer. Ceram. Soc., Bull., 1957, 36, № 5, 175—177 (англ.)

Точка Кюри ферромагнитных в-в, т. е. т-ра их превращения в парамагнитные, обычно определяется измерением магнитной проницаемости при нагреве. Это измерение связано с эксперим. трудностями, когда точка Кюри находится при высокой т-ре, как у ферритов ~ 600°. Так как точка Кюри характеризуется также резким изменением теплоемкости в-ва, на кривой дифференциального термич. анализа наблюдается эндотермич. эффект, позволяющий легко определять точку Кюри у ферромагнитных в-в. У ферроэлектрич. же в-в эта точка находится обычно при низких т-рах и соответствует весьма малым термич. эффектам, что затрудняет применение термич. анализа. Все же для $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$ т-ра Кюри достаточно высока и определима термич. анализом. Описывается установка для термич. анализа в нейтр. атмосфере и даются результаты нескольких определений сравнительно с обычными методами.

А. Говоров

5325. **Образование прочности связи при обжиге. Новый подход к проблеме и его приложение к технологии. Хаусман** (The development of bond strength during firing. A new approach and its technological implications. Houseman D. H.), Refractories J., 1957, 33, № 4, 146—158. Discuss. 154—156, 158 (англ.)

Для изучения процесса образования прочности связи в огнеупорах при обжиге был определен $\sigma_{сж}$ динаса, силлиманита, магнезита и хромомагнезита в процессе нагревания. Образцы сырца высотой 75 *мм*, с поверхностью 9,7—12,9 *см*^{2} устанавливали в вертикальной печи с нагревателями из SiC, смонтированной на плите пресса, дающего усилие при сжатии до 2,3 *т*; максим. т-ра печи 1450°. Образц нагревали до заданной т-ры t, со скоростью 10 град/мин, выдерживали при ней в течение 2 час., прилагали нагрузку и определяли $\sigma_{сж}$; т-ру t последовательно повышали до тех пор, пока не получали макс. $\sigma_{сж}$ и последующее его снижение. Результаты выражались в виде кривых: $\sigma_{сж} = f(t)$ В итоге испытаний по описанному методу было обнаружено, что для динаса макс. $\sigma_{сж}$ (~ 90 *кг/см*^{2}) наступает при т-ре 1350—1400°, а дальше снижается, для силлиманитового сырца на глинистой связке при 1050° (>200 *кг/см*^{2}), для хромомагнезита — в интервале 200—800° (~70 *кг/см*^{2}), при 1000° наблюдается падение $\sigma_{сж}$, при 1200° $\sigma_{сж}$ вновь доходит до прежней величины и затем падает. Упрочнение образцов при т-ре макс. $\sigma_{сж}$ объяснено развитием связи при их спекании. Изучено также влияние перерывов в кривой нагрева на прочность возникающей связи. Оказалось, что перерывы кривой в интервалах 600—500° и 1200—1000° вредно сказываются на макс. $\sigma_{сж}$ динаса, что объясняется модификационными превращениями кварца в первом и связки во втором интервале. По этой причине обжиг динаса в интервале 500—600° предложено производить быстро. Приведены кривые изменения $\sigma_{сж}$ огнеупорного сырца в функции т-ры обжига при всех трех методах испытания и высказано предположение, что наиболее ценным из исследованных огнеупоров с точки зрения сохранения прочности связи, возникшей при высокой т-ре, является динас из чистой кремневой гальки мелового возраста, изготовляемый в Англии, за ним следует хромомагнезит. В дискуссии оспаривался вывод в быстром подъеме т-ры обжига динаса в интервале 500—600°.

В. Злочевский

5326. **О предварительно сжатой керамике для крыльев самолетов. Шанли, Напп, Нидем** (How about prestressed ceramics for airplane wings? Shanley F. R., Knapp W. J., Needham R. A.), Ceramic Ind., 1956, 66, № 6, 113—116 (англ.)

Значительное повышение механич. характеристик предварительно напряженного бетона открывает возможность его применения и в конструкции крыла

самолета, особенно при использовании тонкой стальной проволоки высокой прочности. Описываются результаты поведения при сжатии опытных крыльев с различными хордовидными керамич. элементами. Все опытные образцы при сжатии дали продольные трещины, и потенциальные прочности керамич. материалов в испытаниях не были достигнуты. Причины таких результатов представляются не ясными. Они могут происходить как от неравномерного распределения напряжений по сечению керамич. элементов, так и от одностороннего расширения самого материала, влияния эластичных прокладок и малой прочности отдельных керамич. элементов. Отмечается необходимость дальнейшего детального изучения этих моментов и опробования в целях устранения указанного недостатка и облегчения веса крыла из материала с ориентированной ячеистой структурой. С. Туманов

5327. **Керамические шпонки для соединения дорожных бетонных плит.** **Кунце** (Keramik-Verdübelungselemente für Betonfahrbahn-Deckenplatten. Kunze Walter), Bauplanung und Bautechnik, 1957, 11, N 4; Strassentechnik, 5, № 4, 37—41 (нем.)

Приведены результаты испытаний шпонок из твердого фарфора для соединения между собой бетонных плит. Установлена возможность замены стальных шпонок фарфоровыми. Е. Штейн

5328. **Примеры использования в промышленности строительной керамики результатов, достигнутых при помощи некоторых лабораторных методов.** **Альвизе** (Exemples d'applications dans l'industrie de la terre cuite des résultats obtenus à l'aide de certaines méthodes de laboratoire. Alviset L.), Bull. Soc. franç. céram., 1957, № 35, 69—93. Discuss., 93—94 (франц.; рез. англ., нем.)

Изложены результаты применения в пром-сти грубой керамики новых или заимствованных из других отраслей методов лабор. испытаний. Испытание морозостойкости (М) методом пропитки под вакуумом позволило выявить раздельное влияние сырья или методов формовки на М и наметить пути улучшения М введением отощенной глины. Изучение модуля упругости (МУ) (без разрушения образцов) позволило обнаружить изменение его значений в процессе замораживания и оттаивания образцов; поскольку МУ влияет на термостойкость, его изучение представляет особый интерес для кирпича дымовых труб. Определение pH и кривых нейтр-ции глин позволило улучшить произ-во керамики из тощих глин. Вычерчивание кривых пластичности позволяет оценивать изменение формуемости масс при их обработке Na_2CO_3, при введении пластификаторов или отощителей. Определение кривых расширения при нагревании в сочетании с определениями МУ позволило изучить и улучшить термостойкость кирпича для дымоходов. Описана лабор. методика искусств. получения выцветов на керамике в процессе сушки и при складировании. Описаны методы анализа CaO и растворимых солей, вызывающих выцветы; они позволили ликвидировать образующиеся в некоторых случаях выцветы путем применения $BaCO_3$ и Na_2CO_3, CaF_2, силиконов или благодаря выбору цемента надлежащего качества. Замораживание сырца по выходе из формовочной машины позволяет выявить слоистость его структуры и устранять ее путем введения отощающих добавок. В. Злочевский

5329. **Определение оптимальной температуры сушки, чувствительности и времени сушки кирпичных изделий.** **Подгурский** (Ustalenie optymalnej temperatury suszenia, wrażliwości i czasu suszenia wyrobów ceglarskich. Podgórski Roman), Mater. budowl., 1957, 12, № 5, 157—160 (польск.)

Проведены лабор. опыты сушки кирпичной глины Рацибож (ПНР) в чистом виде и с добавками (в вес.%): песка 10—20, шлака угольного 10—20 или пыли из дымоходов 5—10. Состав глины (в вес.%): SiO_2 75, Al_2O_3 11,9, Fe_2O_3 3,4, п.п.п. 4,2; частиц $< 60\ \mu \sim 90$. Образцы формовали пластичным способом при влажности 21,6—26,2%. Сушку производили горячим воздухом с относительной влажностью 30—40% при т-рах 45, 95, 70 или 60° до остаточной влажности 8%. В ходе опытов образцы непрерывно взвешивали на весах. Появление на образцах трещин или посечек считалось признаком непригодности принятого режима сушки. В результате опытов установлено, что глина Рацибож мало чувствительна к сушке; кирпич из одной этой глины может быть высушен при 60° за 33—34 часа. При добавке к глине до 10% песка получается (при т-ре обжига 960°) кирпич со средним $\sigma_{сж} = 135$ *кг/см²*. Добавка 20% отощающих материалов ведет к получению кирпича с $\sigma_{сж} < 100$ *кг/см²*. Для установления оптимальной т-ры сушки и чувствительности кирпичных глин к сушке рекомендуется способ Нортона, использованный автором в данной работе. С. Глебов

5330. **Некоторые предложения о развитии гончарной промышленности в Индии на основе практики кустарных производств.** **Вахаб** (Some suggestions for the development of pottery industry in India practiced on cottage industry scale. Wahab M. A.), Trans. Indian Ceram. Soc., 1957, 15, № 4, 238—242 (англ.)

5331. **Опыты с брусьями Корхарта марки Zac при варке боросиликатного стекла.** **Хартвиг** (Erfahrungen mit Corhart-Zac-Material beim Schmelzen von Borosilikat-Glas. Hartwig Jürgen), Sprechsaal, Keramik, Glas, Email, 1956, 89, № 1, 1—3, № 2, 26—28 (нем.)

Описаны свойства и состав брусьев Корхарт Zac и опытная ванна для их испытания на стеклоустойчивость. С. Иофе

Приведены результаты опытов с циркониево-корундовыми брусьями Zac, из которых были выложены стены бассейна небольшой ванной печи (2,0 × 1,5 *м*) для варки боросиликатного стекла. В течение 1-й кампании было выплавлено 242,5 *т* стекла; брусья оказались разъеденными на уровне стекломассы на отдельных участках, где условия службы были особенно тяжелы (под горелками, у загрузочного кармана), только на 10—20 *мм*, на других участках и ниже уровня стекломассы — еще меньше. Кол-во ZrO_2, перешедшего в стекло из огнеупора, содержавшего 33% ZrO_2, составило в среднем за кампанию 0,018%. Брусья были оставлены в печи на 2-ю кампанию, продолжавшуюся 13 недель (остановка печи не была вызвана разъеданием огнеупора). Т-ра 1510—1520° (на поверхности стекломассы) и 1620—1630° (на поверхности свода), производительность печи 584 *кг/м² сутки*. Даже при незначительном воздушном охлаждении наружной поверхности брусья Zac разъедаются мало, при отсутствии охлаждения разъедание значительно ускоряется. А. Полинковская

5332. **Качественный контроль на кирпичном заводе.** **Грин** (Quality control in a brick plant. Greene Charles F.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 6, 210—211 (англ.)

Контроль произ-ва включает в себя контроль сырья (усадка, минералогич. состав, цвет после обжига, пластичность и т. д.), контроль величины зерен после измельчения, определение влажности сырья перед приготовлением смесей и формовкой, определение влажности сырца, установление режима обжига и охлаждения, контроль за составом печных газов и установление среды обжига, контроль готовых изделий (цвет, размер, текстура, влагопоглощение и т. д.). Отмечается, что влажность сырца перед обжигом не должна быть $> 0,5$—1%. В. Кушаковский

5333. **Производство кирпича в Тагеране. Робинсон** (Brickmaking in Teheran. Robinson J. S.), Brit. Clayworker, 1957, 66, № 784, 144—147 (англ.)

5334. **Опыты с подовым калорифером в кольцевой печи. Марко** (Erfahrungen mit der Sohlkalorifere im Ringofen. Marco Fritz de), Ziegelindustrie, 1957, 10, № 10, 336 (нем.)

Под подом 16-камерной кольцевой печи были проложены каналы, через которые по направлению движения огня вентилятором просасывался воздух, т-ра которого достигала 300°. Расход топлива на обжиг увеличился незначительно, он намного меньше, а скорость огня больше, чем ранее при влажном поде. См. также РЖХим, 1957, 55081. И. Мушлин

5335. **Совместная работа печей и сушилок. Симин Г.**, Строит. материалы, 1957, № 1, 14—16

Для увеличения производительности большеобъемных кольцевых печей и устранения перепадов т-р по высоте их необходимо повышение скорости газового потока. С этой целью на Нижне-Котельском з-де сечение дымовых очелков печи было увеличено с 0,31 до 0,64 *м*², установлены дополнительные дымовые конуса в каждой печной камере, сечение дымового канала увеличено с 1,52 до 2,33 *м*², все отходящие газы (ОГ) стали подаваться в центральный канал сушилки, прекратился подогрев сушил через подтопки, стал производиться сосредоточенный отбор ОГ из последней камеры зоны подготовки через 2 дымовых конуса и 3 конуса жарового канала. Максим. т-ры обжига сдвинулись до границы зоны дыма. При этом подогрев, обжиг и охлаждение стали производиться равномерно по всему сечению печи. Дополнительный кольцевой канал печи, соединенный с вентилятором подачи топочных газов, обеспечивает интенсивное охлаждение кирпича (К) и снижение т-ры на выгрузке до 30—40°. Расход условного топлива на сушку и обжиг 1000 шт. К снизился до 170 *кг* против 235 *кг* по норме. Сушка стала производиться до влажности 10—12% вместо 8%, что позволило сократить срок сушки с 44 час. до 30 час. Досушка К повышенной влажности в печи происходит с более интенсивной влагоотдачей (0,55 *кг/см*² вместо 0,2 *кг/см*² при досушке в сушилке). Приводится схема тепловой блокировки печи и сушилки. Т. Ряховская

5336. **Специальная туннельная печь для обжига кирпича со сжиганием топлива непосредственно в среде материала. Мир** (Ein Spezialziegel-Tunnelofen mit Einstreufeuerung. Miehr Wilhelm), Ziegelindustrie, 1956, 9, № 12, 437—438 (нем.)

Обзор спец. и патентной литературы, доказывающий отсутствие новизны в предложенной инженером Фростерусом туннельной печи с сжиганием топлива непосредственно в среде материала. Библ. 7 назв. См. РЖХим, 1956, 65746. П. Беренштейн

5337. **Специальная туннельная печь со сжиганием топлива в среде материала. Возражение Вильгельму Миру. Фростерус** (Ein Spezialziegel-Tunnelofen mit Einstreufeuerung. Entgegnung zur Stellungnahme von Wilhelm Miehr. Frosterus Erik G.), Ziegelindustrie, 1956, 9, № 17, 618 (нем.)

Доказывается оригинальность предложенной автором туннельной печи со сжиганием топлива в среде материала. П. Беренштейн

5338. **Изучение огнеупорных свойств двух глин Андра. Мисра, Субраманьям** (Study of the refractory properties of two Andhra clays. Misra M. L., Subramaniam A. V.), Trans. Indian Ceram. Soc., 1956, 15, № 4, 221—237 (англ.)

Изучены хим. и минералогич. состав, физ. и керамич. свойства 2 разновидностей огнеупорных глин из 2 месторождений штата Андра (Индия) с точки зрения их использования в огнеупорной пром-сти. Приведены свойства образцов огнеупорных изделий из этих глин с отощением их шамотом (40—60%), изготовленных по пластичному методу. Установлено, что образцы из глины Bommuru с огнеупорностью 1710°, с более высоким содержанием Al_2O_3 ($\sim 31\%$ на сухое в-во) обладают лучшими керамич. и физ. свойствами. В. Злочевский

5339. **Исследование возможности обогащения огнеупорных пластичных глин Ипельской долины. Томшу** (Výzkum možnosti úpravy žáruvzdorných jílů Ipel'ské doliny. Tomšů František), Rudy, 1957, 5, № 5, 176—181 (чешск.; рез. русск., нем.)

В лаборатории з-да Ловинобаня (Чехословакия) была исследована возможность мокрого обогащения пластичных огнеупорных глин горы Купной Ипельской долины, где добываются 4 разновидности: весьма пластичные темно-серые глины с огнеупорностью 1710° марки SIM (I), пластичные серые 1690° IM (II), серые пластичные IG 1630—1650° (III) и желтовато-серые сильнопесчанистые KS 1610—1630° (IV). В огнеупорной пром-сти Чехословакии используются лишь глины I и II, разновидности III и IV лишь частично применяются для произ-ва кирпича и черепицы. Содержание частиц $< 1\ \mu$ (в вес. %): I 59, II 41, III 12,5, IV 15,5; то же $> 60\ \mu$ I 1, II 3, III 19, IV 31. Для обогащения глин был применен способ многократной седиментации в воде, причем все 4 вида глин были разделены на 4 фракции $< 1\ \mu$, 1—5 μ, 5—60 μ и $> 60\ \mu$. Для каждой фракции был сделан хим. и дифференциально-термич. анализ и определена огнеупорность. В результате исследования было установлено, что все 4 вида глин каолинитового типа; в виде примесей встречаются преимущественно кварц (в грубых фракциях) и мусковит (в средних). Обогащение глин повышает огнеупорность фракции $< 1\ \mu$ до 1750° и фракции 1—5 μ до 1690—1750°. Мокрое обогащение глин III и IV от примесей $> 10\ \mu$ повышает их огнеупорность на $\sim 1100°$, но выход концентрата составляет всего $\sim 50\%$. Обогащение глин I и II экономически нецелесообразно. С. Глебов

5340. **О сырьевой базе огнеупорной промышленности Китайской Народной Республики. Федосеев А. Д.**, Огнеупоры, 1957, № 5, 233—236

Дан краткий обзор огнеупорной пром-сти КНР. Приведен хим. состав высокоглиноземистых пород, глин, кварцитов, жильного кварца, магнезитов и доломитов. КНР особенно богата высокоглиноземистым сырьем (диаспоры); содержание $Al_2O_3 + TiO_2$ в нем доходит до 84,5%. Выявленные запасы огнеупорных глин составляют много млн. *т* и могут полностью удовлетворить потребности пром-сти КНР. В. Злачевский

5341. **Кварциты Лозенской горы как сырье для динаса. Монев, Виденова, Милевский** (Кварцитите от Лозенската планина като суровина за динасов огнеупор. Монев Г., Виденова Р., Милевски Д.), Годишник Минно-геол. ин-т, 1954—1955 (1956), 2, № 1, 169—178 (болг.; рез. русск., франц.)

Исследованы 3 разновидности кристаллич. кварцитов 3 месторождений Лозенской горы (Болгария) — темно-красные, розовые и светло-серые, содержащие (в вес. %): SiO_2 94,7—97,8, Al_2O_3 1,94—1,15, Fe_2O_3 0,6—2,3, R_2O 0,22—0,84; об. в. 2,58—2,63 *г/см*², огнеупорность 1680°. После обжига при 1450° в течение 2 час. уд. вес образцов кварцитов оказался равным 2,36—2,40. Из средних проб молотых кварцитов с зерном (в вес. %): 0—0,8 *мм* 40—60, 0,8—3 *мм* 30—40 и 3—5 *мм* 8—20, на связке из 2% CaO, были изготовлены 90 образцов динасового кирпича, в том числе 12 образцов из смеси кварцитов Лозенской горы и месторождения с. Борима Троянско. Образцы были обожжены в периодич. круглой фарфоровой печи при т-ре $\sim 1400°$, длительность обжига ~ 130 час. Свойства полученно-

го динаса: уд. в. 2,37—2,42, содержание (в вес. %): SiO_2 94,2—95,1, Al_2O_3 1,15—1,67, CaO 2,3—3,4, пористость 23—28%, $\sigma_{сж}$ 104—239 *кг/см²*. Наилучшими образцами оказались изготовленные из смеси лозенских и троянских кварцитов (уд. в. 2,37, $\sigma_{сж}$ 201 *кг/см²*). По приведенным данным полученный динас отвечает требованиям II сорта ГОСТ СССР. Из результатов работы сделан вывод, что кварциты Лозенской горы, особенно в смеси с кварцитами Троянско, могут быть использованы для организации в Болгарии произ-ва динаса, который до сих пор там не изготовлялся. С. Глебов

5342. **Проблемы обжига огнеупоров. Робсон** (How to solve refractory firing problems. Robson J. T.), Brick and Clay Rec., 1956, **129**, № 3, 82—83, 86 (англ.)

5343. **Развитие огнеупоров: сверхогнеупоры и керметы. Такворян** (Evolution des réfractaires: superréfractaires et cermets. Tacvorian M.), Ind. céram., 1957, № 486, 139—149 (франц.)

Сделана попытка провести параллель между историей развития огнеупорных материалов и металлургии. Развитие огнеупоров привело в настоящее время к получению сверхогнеупоров методами металлургии или точнее «keраметаллургии». Методы изучения продуктов кераметаллургии, получившие развитие в работах лаборатории O.N.E.R.A. (Франция): изучение непрерывной усадки при обжиге, керамография или изучение микроструктуры керметов, определение электросопротивления при спекании, целью которого является установление условий образования металлич. скелета в керметах, изучение механич. свойств, термостойкости и спекание методом активации поверхности. Дан обзор и анализ ранее выполненных работ в области термостойких конструкционных материалов на основе окислов металлов и керметов — карбид — металл и окись металла — металл (РЖХим, 1954, 24129). В качестве примеров приведены данные о свойствах керметов (в вес. %): I — TiC 75—35, сплав Ni—Co—Cr (60 : 20 : 20) 25—65 и II — хромаля: Al_2O_3 50, Cr 50 (марок AB5, AB7 и ABF5). Сопоставление отношения: центробежное усилие/усилие при разрушении, в функции от т-ры, для рабочих лопаток турбореактивного двигателя Marboré, при 22 тыс. об/мин, выполненных соответственно из II (марки ABF5, зерно Al_2O_3 1—5 μ, Cr 2—5 μ) и из I показывает, что при одинаковых нагрузках I может работать при 950°, а II при 1130°. II марки ABF5 обладает следующими свойствами: об. в. 5 *г/см³*, коэф. линейного расширения в интервале т-р 0—1000° $8{,}9 \cdot 10^{-6}$, $\sigma_{из}$ при 20—1000° 38—40 *кг/мм²*, $\sigma_{разр}$ при 20° 26—28 *кг/мм²*, при 1100° 18—20 *кг/мм²*, предел усталости при 20° 22 *кг/мм²*, стойкость против окисления — после 100 час. при 1000° вес неизменен, ползучесть при 7 *кг/мм²* после 300 час. при 1100° нулевая, твердость по Виккерсу 600—800, ударная термостойкость — «крит. порог» (РЖХим, 1957, 9021) 225°, уд. сопротивление 1500 *μом.см*. Ударная вязкость II в 3—4 раза больше, чем у стекла и фарфора, но в 2,5 раза меньше чугуна; вязкость повышается при переходе к мелкозернистому **II**. При испытании 10 лопаток двигателя из II марки AB5 ни на одной не было обнаружено трещин после 1500 циклов нагрева — охлаждения воздухом; при охлаждении распыленной водой после 500 циклов появлялась небольшая трещина у корня некоторых лопаток. Проблемы обработки поверхности изделий из II разрешены применением электроэрозии. В. Злочевский

5344. **Применение динамических методов выслушивания для контроля качества огнеупорных изделий. Деплю** (Méthodes d'auscultation dynamique appliquées au contrôle de qualité des produits réfractaires. Deplus C.), Ind. céram., 1957, № 486, 162—175 (франц.)

Изложена теория явлений резонанса и распространения ультразвуковых колебаний в связи с неоднородностью строения и дефектами изделия. Экспериментально исследована возможность использования динамич. методов для определения модуля упругости *E* и дефектоскопии огнеупоров (О) способом резонанса (I) при звуковой частоте 5,3—7,2 *кгц* и способом периодич. посылки ультразвуковых волн (II), с последующими определениями отражения ультразвука (эхолот) при 800 *кгц* (II-1), или скорости распространения ультразвуковых волн при 200 *кгц* (II-2), или уменьшения величины переданной энергии при 100 *кгц* (II-3). Проведенные на муллитовых и многошамотных О опыты показали, что способ I пригоден для определения *E* с точностью ±2,5%, но требует использования образцов определенной формы и без расслоений. Способ II-1 непригоден для изучения О ввиду того, что ультразвуковые волны малого размера отражаются от зерен О. Способы II-2 и II-3 позволяют определять *E* и выявлять неоднородность строения различных зон изделия размерами до 1 *м*. Способом II-2 скорость ультразвука в готовых изделиях и в сырце можно измерить достаточно точно, если расстояние между датчиком и приемным устройством > 50 *мм*. Мелкие дефекты оказывают заметное влияние на скорость ультразвука; при увеличении числа дефектов скорость падает, почему способ II-2 может быть использован для изучения влияния мелких дефектов и технологич. факторов произ-ва. Так, при помощи способа II-2 было определено влияние давления прессования на *E* многошамотных О и расклассифицированы по *E* и $\sigma_{сж}$ 22 опытных изделия; результаты классификации совпали в 8 случаях из 10. Способ II-3 оказался пригодным для дефектоскопии О по более крупным дефектам (расслоения 0,1—0,5 *мм*), однако он представляет ряд трудностей: необходимо повторять измерения несколько раз в одной и той же точке, так как плохой контакт между датчиком и О искажает результаты измерения. Предположено продолжить исследования с прибором, позволяющим измерять скорости распространения ультразвуковых волн при 200—500 *кгц*. В. Злочевский

5345. **Определение модуля упругости огнеупоров при высоких температурах. Лейкин, Уэст** (Determination of the modulus of elasticity of refractories at high temperatures. Lakin J. R., West C. S.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1957, 56, № 1, 8—13 (англ.)

Модуль упругости *E* динаса и хромомагнезита при высоких т-рах был определен динамич. методом с применением ранее описанной установки (см. РЖХим, 1957, 64099), дополненной нагревательной печью, для т-р до 1450° с силитовыми стержнями, для более низких т-р — с проволочной обмоткой. Образец 230 × 76 × 38 *мм* устанавливали в печи на 2 призматич. опорах из плавленой Al_2O_3, расположенных в узлах колебаний образца. Колебания от вибратора передавались верхней плоскости образца посредством тонкого стержня из плавленой Al_2O_3, пропущенного через охлаждаемую водой плиту на верху печи. Резонансные колебания снимали 2 адаптерами при помощи аналогичных тонких стержней: один в середине образца, другой — в конце, противоположном точке касания стержня вибратора. Приведены кривые изменения значений *E* и 1/*E* для 4 марок динаса (Д) в интервале т-р до 700° и 4 марок хромомагнезита (ХМ) при т-рах до 1450°, измеренных при подъеме т-ры со скоростью 2,5° и 7°, соответственно. Кривые обнаружили резкое падение и минимум значений *E* у всех 4 марок Д при т-рах превращения тридимита и кристобалита (при 200—300°), после чего *E* вновь растет. Это явление, по-видимому, связано со снятием напряжений, возникших в связи с фазовыми превращениями SiO_2. В образце

одной из марок Д, состоящего в основном из кварца и кристобалита с незначительным содержанием тридимита, при 590° наблюдался резкий рост *E*; дальнейшее увеличение *E* после превращения кварца объясняется ростом внутренних напряжений. С повышением т-ры *E* у ХМ непрерывно растет до некоторого максимума, после чего быстро снижается. При 1400—1450° четкого резонанса ХМ не обнаруживается. Т-ры, при которых *E* достигает максимума, колеблются от 1000 до 1280°.

В. Злочевский

5346. Влияние температуры обжига шамота и готовых изделий на сопротивление ползучести (крипа) при высоких температурах огнеупорных алюмосиликатных изделий. Летор (Influence de la température de cuisson de la chamotte et des produits finis sur la résistance au fluage à haute température des produits réfractaires silico-alumineux. Letort Y.), Silicates industr., 1956, 21, № 11, 435—446; Discuss., 446 (франц.)

Изложены результаты определения ползучести (П) нормальных и легковесных шамотных изделий под нагрузкой при высоких т-рах. Для нормальных многошамотных изделий полусухого прессования (89% шамота + 11% глины) была использована огнеупорная глина, содержащая 40% Al_2O_3 (на прокаленное в-во) с огнеупорностью 1740°. Шамот был предварительно обожжен при 1300, 1400 и 1450°, изделия — при 1380, 1400 и 1450°. Определения П производили при т-ре 1350° на образцах диам. 50, высотой 50 *мм*, на приборе (РЖХим, 1956, 13665), под нагрузкой 2 *кг/см²*. Высокая т-ра обжига шамота и изделий уменьшает их П. Легковесные шамотные изделия были изготовлены из двух глин: 1) 35% Al_2O_3, огнеупорность 1700°, 2) 38% Al_2O_3, огнеупорность 1720°, об. вес изделий 0,33—0,83 *г/см³*, т-ра обжига 1330 и 1450°. При определении П нагрузка на легковесные изделия колебались в зависимости от об. веса изделий от 0,5 до 1,2 *кг/см²*; т-ра испытания 1000, 1100 и 1200°. Легковесные огнеупоры малого об. веса ($<$0,53 *г/см³*) имели большую П, их деформация в течение 1 часа составляла 4—18% и была тем выше, чем больше нагрузка. Наибольшее влияние на П имеет т-ра обжига легковесных изделий; чем она выше, тем меньше П (деформация). В. Злочевский

5347. Измерение упругих последействий при прессовании магнезитовых масс. Иванов Е. В., Чупринин Ф. И., Минский Я. М., Огнеупоры, 1957, № 3, 120—122

Приводятся результаты определения упругого последействия при прессовании магнезитовых масс на 100-*т* гидравлич. прессе, оборудованном спец. прибором (приводится описание прибора конструкции Ф. И. Чупринина). Упругие последействия исследовались на образцах 125 × 115 × 74 *мм*, готовившихся из шихт с различным содержанием пылевидной фракции при постоянном соотношении крупной и средней фракций. Установлено, что оптимальное (с точки зрения упругого последействия) содержание пылевидной фракции составляет ~ 50—60%. Было определено уд. сопротивление, развивающееся от трения о стенки пресс-формы при выталкивании изделия. Уменьшение содержания пылевидной фракции в шихте при примерно постоянном соотношении крупной и средней фракций приводит к уменьшению величины уд. трения образца о стенки пресс-формы. Минимум трения достигается при ~40% пылевидной фракции. См. также РЖХим, 1955, 32226.

Г. Масленникова

5348. Разъедание огнеупоров во вращающихся цементных печах. Часть I. Физические и минералогические изменения. Брисбейн, Сегнит (The attack on refractories in the rotary cement kiln. Part I. Physical and mineralogical changes. Brisbane S. M., Segnit E. R.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1957, 56, № 5, 237—252 (англ.)

Изучены изменения минералогич. состава 2 видов магнезитохромитовых (7,3 и 17,2% Cr_2O_3) (МО), 2 видов высокоглиноземистых (52 и 67% Al_2O_3) (ВО) огнеупоров в зоне спекания и полукислых огнеупоров (ПО) в зоне кальцинации вращающихся цементных печей. У МО и ВО наиболее интенсивному разъеданию щелочами и CaO клинкера подвергается мелкозернистая связка. Скорость и масштабы разъедания МО и ВО существенно отличны. Щелочи из клинкера быстро проникают в поверхностные слои ВО на глубину 0,5—0,8 *см* и сильно с ним взаимодействуют, глубже содержание R_2O быстро падает; в МО щелочи проникают на глубину до 7—8 *см*, но реагируют со связкой слабее. Проникновение R_2O в футеровку сильно повышает коэф. теплового расширения ВО и МО. В случае ВО важно, чтобы клинкерная обмазка образовалась раньше, чем будет достигнута наивысшая т-ра образования клинкера. По мере наращивания обмазки т-ра футеровки в зоне р-ций снижается и первоначально образовавшаяся жидкость кристаллизуется. Трещинообразований по границам зон ВО не наблюдается. В случае МО, даже при наличии высокой начальной т-ры, образуется лишь относительно небольшое кол-во жидкой фазы и разъедание незначительно за счет форстерита. Рекристаллизация периклаза и развитие крупных кристаллов $2CaO \cdot SiO_2$ способствует образованию обмазки на МО, однако в этом случае наблюдается растрескивание по границам зон. Трещины усиливаются механич. напряжениями, возникающими при вращении печи. ПО в зоне кальцинации служат удовлетворительно. Для повышения срока службы футеровки следует применять мероприятия, ведущие к снижению термич. и механич. напряжений. В. Злочевский

5349. Новые высокостойкие огнеупоры для футеровки вращающихся печей. Ильина Н., Строит. материалы, 1957, № 5, 17—18

Средняя стойкость огнеупорной футеровки зон высоких т-р вращающихся печей (ВП), несмотря на применение хромомагнезита, остается невысокой (~100 суток). Для увеличения производительности ВП рекомендуется опробовать новые марки огнеупоров, в частности в зоне обжига — магнезитохромитовые (обожженные и безобжиговые), форстеритовые, периклазошпинелидные и в контактных зонах — высокоглиноземистые. Испытания и сравнительную оценку технико-экономич. показателей огнеупоров новых марок предстоит осуществить в ближайшее время на ряде з-дов. Даны некоторые рекомендации по выполнению футеровки и эксплуатации печей в процессе испытаний.

В. Злочевский

5350. Последние исследования в области химии огнеупоров для сводов мартеновских печей и их значение для стойкости сводов. Уайт (Recent research on the chemistry of open-hearth roof refractories and its bearing on durability. White J.), J. W. Scotland Iron and Steel Inst., 1955—56 [1956], 63, 99—131, discuss., 132—137 (англ.)

Рассмотрены работы 1936—1956 гг. в области физ. химии, относящиеся к динасовым (ДО) и хромомагнезитовым (ХО) огнеупорам для сводов мартеновских печей. Большое влияние на снижение стойкости ДО оказывает даже небольшие кол-ва примесей. Рассмотрено взаимодействие окислов Fe и SiO_2 в ДО во время службы свода и явления миграции окислов. Сделан анализ свойств ХО и их зависимости от различных факторов. Если у ДО разрушение происходит преимущественно вследствие проникновения расплава вглубь ДО, то у ХО происходит скалывание горячей

стороны огнеупора. Рассмотрены диаграммы состояния CaO—MgO—FeO—SiO_2 и в свете фазовых соотношений в этой системе разъяснены принципы распределения различных фаз в ХО. Определяющим признаком является отношение CaO : SiO_2; если оно ⩽2, то содержащиеся в ХО R_2O_3 входят в состав шпинелей, которые находятся в них вместе с периклазом и ортосиликатами. Если CaO : SiO_2>2, то все R_2O_3 вступают в соединение с CaO. Рассмотрены изменения, происходящие в ХО под влиянием поглощения ими окислов Fe, в частности, явления разбухания зерен хромита и возникновения хрупкости. Последняя является следствием попеременного окисления и восстановления FeO ⇄ Fe_2O_3 под влиянием атмосферы печи. У ХО указанные недостатки устраняются добавкой тонкоизмельченной Al_2O_3, которая, по-видимому, уменьшает их тенденцию к разбуханию. См. также РЖХим, 1956, 36801, 40835. В. Злочевский

5351. Огнеупорная футеровка трубчатых печей. Виктора, Завеский (Zárovzdorné vyzdívky hrudkovacích pecí. Viktora Eugen, Záveský Václav), Hutnické listy, 1957, 12, № 5, 417—423 (чешск; рез. русск., нем., англ., франц.)

Рассмотрены вопросы стойкости огнеупорной футеровки (ОФ) вращающихся печей для прямого получения Fe из руд. Исходя из состава шлаков процесса, рекомендуется преимущественное использование для ОФ полукислых огнеупоров с содержанием >72% SiO_2; кроме того, хорошо зарекомендовал себя плавленый муллит с содержанием >58% Al_2O_3, а также корундовые огнеупоры с пористостью ∼22%. Хим. состав ОФ имеет сравнительно меньшее влияние на ее стойкость, чем ее пористость. Описаны способы выполнения ОФ вращающихся печей и, в частности, выходного конца, особенно часто страдающего от выпадения фасонных кирпичей; приведен чертеж усовершенствованной кладки выходного конца печи, показавшего себя в службе удовлетворительно. Пористость полукислого кирпича для ОФ должна быть <16%, желательно ∼10%. С. Глебов

5352. Опыт применения плавлено-литых цирконо-муллитовых изделий в кессонах мартеновской печи. Маранц А. Г., Каменчик А. Э., Огнеупоры, 1957, № 4, 145—152

Описан опыт изготовления на Ереванском муллитовом з-де пробной партии (18 *т*) литого цирконо-муллитового огнеупора (ЦМ) сложной конфигурации (по 52—72 *кг/шт*) и промышленного испытания его в кессонах 380-*т* мартеновской печи. Приведены данные о хим. составе, физ.-керамич. свойствах и структуре ЦМ до и после службы и о результатах службы. ЦМ отличается особо высоким сопротивлением истиранию (0,44 *г* на 100 *см²* при нормальной т-ре и 13,3 — при 1050°), в 40 раз превышающим истираемость динаса; недостатком ЦМ является высокое содержание флюсующих окислов (∼ 7—7,5%), а следовательно, и стекловидной фазы. Износ ЦМ при службе в кессонах оказался повышенным по сравнению с хромомагнезитом и плотным периклазо-шпинелидным кирпичом (соответственно 0,71; 0,45 и 0,38 *мм* на плавку). В. Злочевский

5353. Магнезиальный цирконо-муллитовый электроплавленный огнеупор для стекловаренных печей. Соломин Н. В., Галдина Н. М., Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1957, вып. 37, 36—43

В лабор. условиях разработана технология получения модифицированного цирконо-муллитового огнеупора с добавкой MgO (2—3%) вместо красящих окислов Fe_2O_3 и TiO_2. Выпущена опытная партия магнезиального циркономуллита, прошедшая производственное испытание в кладке стен бассейна стекловаренной печи Гомельского стекольного з-да. Данный огнеупор содержит ⩽ 1% суммы окислов — красителей стекла Fe_2O_3 и TiO_2, не выделяет пузырей и мошки в стекломассу и отличается от улучшенного цирконо-муллитового огнеупора пониженным коэф. расширения. И. Михайлова

5354. Как обработать динас, чтобы устранить опасность пыления. Клайн, Блум (How to treat silica brick to eliminate dust hazard. Cline C. E., Bloom R. A.), Foundry, 1956, 84, № 10, 256—258 (англ.)

Описан способ пропитки динасового кирпича, принятый на з-де Timken Roller Bearing Co. (Кантон, США) путем погружения его на ½ — 1 мин. в 12%-ный водн. р-р лигносульфоната аммония. При размешивании р-ра добавляют антипенное в-во. Пропитка устраняет вредное для здоровья рабочих пыление динаса при транспортировке, резке, укладке, не сказываясь на свойствах его в службе. На з-де с успехом обработали описанным способом динас для кладки сводов >50 электрич. дуговых печей. В. Злочевский

5355. Опыты применения минерализаторов при производстве динаса. Поточный (Mineralizátor adagolási kísérletek szilika tűzállóanyagok gyártásánál. Potocsny Gyula), Épitőanyag, 1957, 9, № 1, 29—35 (венг.)

В лабораторных условиях проведены опыты по обжигу динасовых образцов при 600, 900, 1300, 1400, 1470 и 1550° из мадского кварцита (в вес.%): SiO_2 96—97,5, Al_2O_3 0,8—1,4, CaO 0,5—0,7, R_2O 0,1—0,2, к которому добавляли различные минерализаторы (М) (в вес. %): CaO 1—4, тальк 1—6, доломит 1—3, Fe_2O_3 1—3, пиролюзит (45% MnO_2) 1—3, костяная мука 2—6, пиролюзит + 2% CaO, костяная мука + 2% CaO. Приведены кривые зависимости уд. веса динаса от кол-ва добавки и т-ры обжига. Наиболее сильным действием в качестве М обладает доломит, затем следует тальк и пиролюзит. Лучшие результаты для получения динаса с низким уд. весом достигнуты при применении кварцита тонкого помола и комбинированных М (М + 2% CaO). С. Типольт

5356. Новые направления в технологии динаса для сводов мартеновских печей. Павловский (Nowe kierunki w technologii wyrobów krzemionkowych na sklepienia pieców martenowskich. Pawłowski Stanisław), Wiadom. hutn., 1957, 13, № 2, 40—45, (польск.)

Обзор последних достижений теории и практики произ-ва динаса для сводов мартеновских печей. Рассмотрены вопросы чистоты кварцитов, способы произ-ва особоответственного динаса (ОД) и сделан обзор новейших патентов для улучшения качества динаса. Содержание Al_2O_3 + TiO_2 + R_2O в кварцитах для произ-ва ОД должно быть ⩽ 0,5%, для чего в большинстве случаев приходится подвергать кварциты сухому или мокрому обогащению. Приведены данные о свойствах ОД СССР, США, Англии, Испании и ФРГ. Среди патентов отмечен пат. ФРГ (РЖХим, 1956, 26492), по которому предусмотрено введение H_3PO_4 в кварциты, загрязненные глинистыми включениями. Образующийся $Al_2(PO_4)_3$ обладает высокой огнеупорностью, вследствие чего ОД из указанной шихты имеет высокую т-ру начала деформации под нагрузкой. С. Глебов

5357. Деформация динаса под нагрузкой при высоких температурах. Лар, Харди (The refractoriness-under-load properties of silica bricks. Lahr H. R., Hardy C. W.), Refractories J., 1957, 33, № 1, 12—14; Trans. Brit. Ceram. Soc., 1957, 56, № 8, 369—383. Discuss., 383—388 (англ.)

Описаны результаты 64 определений т-ры начала быстрой деформации ($T_{бд}$) сводового динаса для мар-

теновских печей под нагрузкой 3,5 *кг/см²*. Полученные результаты нанесены на диаграмму в координатах: содержание в динасе Al_2O_3 (в %) — $T_{бд}$, град. Зависимость получена линейная: чем меньше содержание в динасе Al_2O_3, тем выше $T_{бд}$. При содержании в динасе 0,2% Al_2O_3 $T_{бд}$ 1705°, при 1,2% Al_2O_3 $T_{бд}$ 1595°. Сделан вывод, что определяющим признаком стойкости сводового динаса является $T_{бд}$. См. также РЖХим, 1956, 40348. В. Кушаковский

5358. Микроструктура бадделеито-корундового электроплавленого огнеупора до и после службы в стекловаренной печи. Соломин Н. В., Галдина Н. М., Лапин В. В., Огнеупоры, 1956, № 6, 268—274

Электроплавленые бадделеито-корундовые брусья, сокращено «бакор» (Б), были испытаны в кладке верхнего ряда стен стекловаренной печи. После 20-месячной работы на сульфатно-содовой шихте были отобраны образцы для хим. и петрографич. исследования из центральной части бруса Б, который оказался более устойчивым, чем улучшенный циркономуллит. До службы Б состоял в основном из рельефных таблитчатых кристаллов корунда и участков стекла с кристаллизованными в нем цепочкообразными образованиями бадделеита. Наибольшее разъедание Б в службе наблюдалось на уровне зеркала стекломассы. Микроскопич. методом в Б выделены 3 зоны: а) неизмененная, близкая по хим. составу и микроструктуре к исходному Б; б) переходная с несколько повышенным содержанием бадделеита за счет частичного разъединения зерен корунда расплавом; в) реакционная горячая с еще большим разъеданием зерен корунда и наличием больших участков, обогащенных ZrO_2. Разрушение Б в условиях службы объясняется воздействием стекломассы в первую очередь на стекловидную фазу огнеупора, затем на корунд и в последнюю очередь на бадделеит. См. также РЖХим, 1957, 23965. Н. Година

5359. О влиянии конфигурации пробок на их стойкость в службе. Шварцман И. Ш., Огнеупоры, 1957, № 4, 169—173

В условиях мартеновского цеха Верх-Исетского металлургич. з-да произведено сравнение термостойкости шамотных пробок для разливки стали двух конфигураций — болтовых и винтовых. На основании данных испытания выведено заключение о зависимости растрескивания пробок от их конфигурации и для увеличения стойкости предложено уменьшить толщину сферич. части винтовых пробок. В. Злочевский

5360. Корректирование рецептуры капсельных масс. Ольшевский Б. Н., Стекло и керамика, 1957, № 6, 19

Рекомендуется использовать проверенный в течение ряда лет в заводской практике способ регулирования кол-ва вводимых в капсельную массу добавок при повторном использовании капсельного боя, уже насыщ. этими добавками. По этому способу вычисляются поправочные показатели, учитывающие содержание добавок в капсельном бое, перерабатываемом в шамот. При корректировании шихтового состава насыщенность капсельной массы добавками остается стабильной, что позволяет сохранить достигнутую оборачиваемость капселей и способствует снижению себестоимости изготовляемой продукции. Г. Масленникова

5361. Новое о рекристаллизованном карбиде кремния. Ван-дер-Бек, О'Коннор (What's new in recrystallized silicon carbide. Van der Beck Roland R., O'Connor John), Ceramic. Ind., 1957, 68, № 5, 96—98 (англ.)

Приведены некоторые данные о свойствах изделий из рекристаллизованного SiC, главным образом электронагревательных стержней (ЭС). Кажущаяся пористость их ~30%. ЭС изготовляют из зеленого или смеси зеленого и черного SiC; длина ЭС для промышленных печей достигает в настоящее время 2,35 *м*, форма может быть весьма сложной (приведены фото спиральных ЭС). Зеленый SiC имеет низкое сопротивление и положительный температурный коэф. сопротивления при 540—800°; черный SiC имеет отрицательный температурный коэф. У изделий из рекристаллизованного SiC $\sigma_{изг}$ растет до 1500°, а не падает, как у большинства других керамич. изделий. Коэф. термич. расширения ЭС (*см/см(град* × 10)): 20—500° 3,68; 20—1000° 4,53; 20—1350° 4,98. Причиной выхода ЭС из строя является их старение от постепенного окисления SiC на воздухе до SiO_2. В. Злочевский

5362. Кислотоупорный кирпич полусухого прессования из местной глины. Браверман М. Е., Стекло и керамика, 1957, № 6, 18

Описывается опыт изготовления партии кислотоупорного кирпича на Буньковском з-де керамич. изделий из местной глины методом полусухого прессования. Была использована местная глина, неоднородная по керамич. свойствам и структуре с запесоченностью 10—29%. Огнеупорность глины 1350—1650°. Подготовка порошков проводилась на обычной технологич. линии произ-ва кирпича полусухим способом. Шихта состояла из 70% глиняного порошка и 30% шамота, обожженного при 1060—1080° из этой же глины. Прессование кирпича производилось при давл. 100—110 *кг/см²*, обжиг — в туннельной печи в течение 48 час. до 1060—1080°. Полученные изделия полностью отвечали требованиям ГОСТ 474-41 ко второму сорту. Г. Масленникова

5363. Применение сортирующих кулачковых бронеплит в шаровых мельницах. Арефьев В., Черненко А., Строит. материалы, 1957, № 7, 8—9

5364. Кинетика размола в барабанных мельницах. Товаров В. В., Тр. совещания по применению вибропомола в пром-сти строит. материалов. М., Промстройиздат, 1957, 90—101

5365. Применение лигнина в керамических массах. Берджесс (The use of lignin in ceramic processes. Burgess D. Gordon), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 5, 168—171 (англ.)

Изучалось влияние растворимого лигнина в малых добавках в глинистые шликеры или пластичные массы на технологич. свойства. Добавка лигнина, растворимого в воде в присутствии 10% NaOH, к каолиновым шликерам сильно уменьшает их вязкость. Пластичные массы с добавкой растворимого лигнина требуют при шнековом формовании более высоких давлений прессования, чем без добавок, при равном влагосодержании. Но добавка лигнина совместно с обычными пластификаторами, как олеат Na и др., может снизить давление прессования, а также ускорить сушку, уменьшить деформации при сушке, увеличить механич. прочность сухого сырца. А. Говоров

5366. Проблема формования керамических изделий через мундштук. Алт (Extrusion die problems. Alt Leslie R.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 4, 137—138 (англ.)

В произ-ве строительных керамич. изделий пластичным методом серьезные требования предъявляются к качеству мундштука (М), особенно при произ-ве глазурованных изделий, на поверхности которых ясно заметны бороздки глубиной уже ~ 0,12 *мм*, происходящие от неравномерного износа внутренней поверхности М. Необходимо улучшение качества М и тщательный контроль за их изнашиваемостью. По опыту одного из з-дов США рекомендуется применять для

изготовления М легированные стали, с содержанием (в вес.%): C 1,5—2,5, Cr 12—13, V 1—4 и небольших кол-в Mo, Si и Mn. Эти стали обладают высокой абразивной стойкостью, тонкозернистой структурой после закалки и допускают машинную обработку. Поверхностная твердость составляет 62 единицы Роквелла и может достигать 65—66. Для повышения износоустойчивости после закалки можно подвергать их азотированию. Производительность М из такой стали достигает 800—900 тыс. шт. пустотелых изделий (300 *мм*) вместо 182 для М из закаленной плужной стали и 160 для литого М. Необходим тщательный периодич. контроль за состоянием М; центр М должен находиться на одной оси с центром шнека, что осуществляется совмещением знаков на головке пресса и М. Большое влияние на качество изделий оказывает положение роликов на столе пресса. Смещение их вверх или вниз вызывает выпуклость или вогнутость готовой продукции. С. Туманов

5367. **Новые керамические формы для литейного производства. Диккинсон** (New ceramic moulds for foundry work. Dickinson Thomas A.), Ceramics. 1956, 8, № 93, 264, 265, 267 (англ.)

Особенность процесса изготовления новых керамич. литейных форм состоит в применении ртутной модели для получения на ней намораживанием керамич. оболочки, которую затем обжигают и применяют обычным способом. Формы, изготовленные таким образом, особенно пригодны для точного литья изделий сложной конфигурации. Модели для изготовления форм отливают из х. ч. ртути в стальных или алюминиевых изложницах при комнатной т-ре и затем охлаждают до т-ры затвердевания ртути, погружая в ацетоновую ванну. Модели сложной формы отливают в виде серии простых деталей, которые после затвердевания ртути соединяют под давлением при т-ре ниже нуля. Готовые ртутные модели погружают в керамич. шликер, приготовленный из муллита или циркона и органич. смолистой связки на легко испаряющейся жидкости вместо воды. После того, как на модели образовалась керамич. «скорлупа», отливку согревают до комнатной т-ры и выливают из нее ртуть. Полученные формы обжигаются при 1000°. После охлаждения отлитого в форму металла керамич. скорлупа разбивается. Отливки, изготовляемые в таких формах, отличаются гладкой поверхностью, высокой точностью размеров, отсутствием дефектов, обычно свойственных отливкам сложной формы. Т. Ряховская

5368. **Эффективная сушка глинистых шликеров. Браун, Вильямсон** (Efficient drying of clay slurries. Brown Raymond J., Williamson John T.), Ceramic Age, 1957, 69, № 4, 26—29 (англ.)

Описана конструкция высокопроизводительной распылительной сушилки с автоматич. контролем т-ры камеры и влажности продукта, работающей свыше трех лет на каолиновом з-де, и приведены ее основные характеристики (влажность и т-ра питающего шликера, число оборотов, скорость питания, влажность продукта и т. д.). М. Карапетьянц

5369. **О влиянии вида топлива на экономичность туннельных печей. Гацке** (Über den Einfluß der Brennstoffarten auf die Wirtschaftlichkeit von Tunnelöfen. Gatzke P.), Maschinenbau und Wärmewirtsch., 1957, 12, № 1, 15—17 (нем.)

На примере работы 2 туннельных печей, одной для бисквитного обжига фарфора, с потребностью 1000 *ккал/кг* и другой для глазурного обжига фарфора с потребностью 4700 *ккал/кг*, сделан расчет стоимости обжига для условий ФРГ, Австрии и США. Н. Згонник

5370. **Применение газообразного топлива в керамических печах способствует повышению качества изделий. Селлорс** (How gas improves product in ceramic kilns. Sellors John, Jr), Industr. Gas, 1956, 35, № 3, 6—9, 22, 23 (англ.)

Применение газообразного топлива в керамич. печах различных конструкций позволяет соблюдать нужный температурный режим, получать изделия высокого качества при снижении эксплуатационных расходов. Газовый обогрев туннельных печей осуществляется группой небольших горелок, равномерно распределяющих тепло по обеим сторонам печи. Печные газы из высокотемпературной зоны с помощью вентиляторов направляются навстречу движущимся на вагонетках изделиям. Основная проблема обогрева печей состоит в том, чтобы получать продукцию одинакового качества со всех участков печи. Исследование показало, что передача тепла от пламени к периферич. рядам садки осуществляется конвекцией, а во внутренних рядах с меньшей скоростью — путем теплопроводности и излучения. Если организовать конвекцию теплоносителя внутри садки с такой же эффективностью, с какой обогреваются периферич. ряды, то можно получить значительное повышение выпуска продукции. Газовое отопление дает возможность решить эту проблему. В отношении избыточного воздуха указывается, что он благоприятно сказывается на конвекции, но кол-во его ограничивается уровнем максим. т-ры в печи. Оборудование для газового обогрева печей не является сложным и затраты для его монтажа вполне окупаются выгодами, связанным с увеличением выпуска и повышением качества изделий. Е. Глиндаич

5371. **Замер температуры в шахтных шамотообжигательных печах. Мир** (Schamotte-Schachtbrennöfen und deren Einrichtungen zur Temperaturmessung. Miehr W.), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1956, 89, № 8, 165—167 (нем.)

Замер т-р в шахтных шамотообжигательных печах (ШП) с помощью термопар затруднителен, так как опускающийся вниз обжигаемый материал ломает выступающие из стен концы термопар. Ранее были описаны способы определения наивысших т-р в ШП путем совместного обжига с шамотом пустотелых закрытых шаров и кубов из высокоогнеупорных масс, внутри которых находятся образцы с известной т-рой плавления и размягчения (РЖХим, 1956, 2976; Пат. ФРГ 937312). Автор рекомендует делать в стенках ШП отверстия для термопар не под углом 90° к вертикали, а под углом 60—20°. Находящиеся в таких гнездах термопары не могут подвергаться опасности поломки опускающимся материалом. Для т-р >1000° можно применять, вместо термопар пирометры полного излучения. Отверстия в стенах ШП можно также использовать для отбора проб на газовый анализ. А. Новиков

5372. **Автоматическое регулирование газовых печей в Институте керамики Франции. Менре** (Régulation automatiques des fours à gaz de l'Institut de céramique française. Meneret J.), Silicates industr., 1957, 22, № 5, 280—284 (франц.)

В Институте керамики в Севре (Франция) осуществлено автоматич. регулирование нагрева газовых лабор. печей. Детально описывается система регулирования печи, предназначенной для испытаний огнеупоров под постоянной нагрузкой при высоких т-рах. Регулировка вводится с 1000°. Т-ра печи замеряется при помощи фотоэлектрич. пирометра, ток которого, превращенный в переменный ток, затем усиленный, подается на программный регулятор подъема т-ры, который, замеряя т-ру каждые 10 сек., соответственно действует на вентили, установленные на трубах, подводящих газ и воздух. Спец. механизм аннулирует эффекты инерции печи и колебания т-ры, вызванные вентилями, не превышают 2°. Осуществленная автоматич. регулировка на много точней ручной. Подобная

регулировка осуществлена также на печи с 6 газовыми горелками, действующими попарно. А. Говоров

5373 К. Реконструкция кольцевой печи в туннельную. (С совмещением процессов сушки и обжига). **Заика И. Н.** Киев, Госстройиздат УССР, 1957, 88 стр., илл., беспл.

3574 К. Эффективная строительная керамика. Черняк Я. Н. М., Промстройиздат, 1957, 151 стр., илл., 3 р. 90 к.

5375 К. Комплексная механизация на огнеупорных заводах. Зецеров Я. М. М., Металлургиздат, 1957, 312 стр., илл. 11 руб.

5376 Д. Процессы минералообразования, происходящие при нагревании неорганической части кукерсита и твердении сланцевых зол. Галибина Е. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л, 1957

5377 П. Изготовление электрических сопротивлений. Оба (電氣抵抗體の製造法. 大場昭信). Японск. пат. 7331, 12.10.55

Порошок SiO_2, Al_2O_3, MgO, окиси железа или других каких-либо неорганич. окислов помещают в кварцевый или шамотный тигель и нагревают под вакуумом или в атмосфере инертных газов, не содержащей кислород, при т-ре свыше 700°, а затем пропускают через порошок какой-либо газ, содержащий С. Этот газ разлагается, и содержащийся в нем С покрывает зерна порошка. Идентичный с указанным выше порошок нагревают до 700° и пропускают сквозь него водн. р-р металлич. солей, напр. Sn или In, при этом зерна порошка покрываются пленкой окислов этих металлов. Оба эти порошка смешивают, добавляют какой-либо связующий материал, напр. фенольную смолу, формуют под давлением и обжигают. М. Гусев

5378 П. Магнитные материалы из окислов марганца, цинка и титана. Карасава, Исимота, Наката (Mn, Zn, Ti 系酸化物磁性材料. 柄澤忠義, 井下田眞, 中田昌弘), 東京電氣化學工業株式會社, Токё Дэнки Кагаку Когё Кабисики Кайся]. Японск. пат. 7484, 17.10.55

Берется смесь (в %): Fe_2O_3 50—75, MnO 6—20, ZnO 10—20, TiO_2 0,1—3 и MgO 0—5 — все это хорошо перемешивается, формуется, обжигается в течение нескольких часов при 1200—1450° в атмосфере нейтр. газа и затем охлаждается. Приведены составы смесей для изготовления магнитных материалов и их характеристики. М. Гусев

5379 П. Магнитные металлические окислы. Такэи, Сугимото (酸化金屬磁石. 武井武, 杉本光男) [株式會社科學研究所, Кабусики Кайся Кагаку Кэнкюсё]. Японск. пат. 6982, 29.09.55

Берется 10—35 вес. ч. окиси Co, остальное окислы Fe. К полученной смеси добавляют 0,05—0,7% окиси висмута, формуют и сплавляют. Напр., к магнитному материалу, состоящему из смеси металлич. окислов (CoO 30 вес. ч. остальное окись железа), добавили 0,1—1,0% окиси висмута (BiO, Bi_2O_3, BiO_2, Bi_2O_5 или BiO_3), хорошо перемешали, спрессовали в виде пластин размером 5 × 5 × 50 *мм*. Пластины в течение 3 часов прокаливали в вакууме (при давл. 1 *мм* рт. ст.) при 1000°, затем охладили в магнитном поле напряжением 300—1000 *э* и получили магнитный материал. Приводится зависимость между кол-вом Bi_2O_3 и максим. BH. М. Гусев

5380 П. Магнитные материалы из ферритов меди, никеля, марганца и цинка. Карасава, Исимота, Наката (Cu, Ni, Mn, Zn 系亜鉄酸鹽磁性材料. 柄澤忠義, 井下田眞, 中田昌弘) [東京電氣化學工業株式會社, Токё Дэнки Кагаку Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 7634, 21.10.55

Берется смесь (в %): MnO 15—21, ZnO 8—18, остальное Fe_2O_3. Смесь сплавляется при 1200° и измельчается. Затем берется смесь, состоящая из 20—50% $CuO \cdot Fe_2O_3$ и 80—50% $NiO \cdot Fe_2O_3$, которая также сплавляется при 1000° и измельчается. К первой смеси добавляют порошок второй смеси в кол-ве 0,2—13%. Смесь сплавляется при 1100—1350° и из расплава отливаются изделия требуемой формы. В смесь иногда необходимо добавление Ti, Th и Zr в кол-ве до 3%. М. Гусев

5381 П. Магнитные металлические окислы. Такэи, Сугимото (酸化金屬磁石. 武井武, 杉本光男), [株式會社科學研究所, Кабусики Кайся Кагаку Кэнкюсё]. Японск. пат. 6981, 29.09.55

К магнитному материалу, состоящему из смеси окиси кобальта 30% и окиси железа 70%, добавляют 0,05—10% As_2O_3, все это хорошо перемешивают, формуют в виде пластин размером 5 × 5 × 50 *мм*, обжигают под вакуумом (1 *мм* рт. ст.) в течение 3 час. при 1000° и охлаждают в магнитном поле напряжением 300—1000 *э*. Дана зависимость остаточного магнетизма от кол-ва As_2O_3 в составе. М. Гусев

5382 П. Окислы с высокой магнитной проницаемостью. Карасава, Комацу (高導磁率酸化物. 柄澤忠義, 小松正一), [東京電氣化學工業株式會社, Токио Дэнки Кагаку Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 8588, 25.11.55

Берется смесь из (в мол. %): порошка MnO 10—35, ZnO 10—28, $LiBO_3$ 0,05—5 и остальное Fe_2O_3; смесь сплавляется при 1000—1250°. Сопротивление таких окислов в тех случаях, когда смесь не содержит $LiBO_3$, равняется 20—100 *ом*, а сопротивление окислов, содержащих $LiBO_3$, 10—50 *ом*. Вместе с понижением сопротивления значительно повышается и их первоначальная магнитная проницаемость. Вместо $LiBO_3$ могут в качестве добавки применяться бораты Tl, Ag, щел. металлов, Be, Mg или же карбонаты в смеси с H_3BO_3. М. Гусев

5383 П. Постоянные магниты из фриттованных смешанных окислов. Медведев (Aimants permanents en oxydes mixtes frittés. Medvedieff Serge) [Audax]. Франц. пат. 1114010, 6.04.56

Постоянные магниты состоят из смеси окислов Fe, Cr и одного из щел.-зам. металлов или Pb, т. е. представляют собой фритты щел.-зем. металлов или Pb, в которых часть ионов Fe^{3+} замещена ионами Cr^{3+}. Ba и Cr могут быть введены одновременно в смесь в виде $BaCrO_4$. Условия фриттования, т-ра и длительность ее воздействия на смесь не являются критич. Напр., продолжительность воздействия т-ры может быть в течение часа и т-ра при этом может находиться в пределах 900—1400°. С. Туманов

5384 П. Получение смешанного карбида вольфрама и титана с помощью порошка окиси железа. Або (粉末酸化鉄を用いるタングステン. チタンの複炭化物製造法. 阿部嘉藏). Японск. пат. 3916, 9.06.55

Берется смесь (в%): порошок окиси вольфрама 40—80, окиси Ti 5—30, окиси Fe 3—15 и газовой сажи 15—30. Все это под давлением прессуется в железной форме, после чего помещается в графитовую трубу диам. 35 *мм* и высотой 10 *мм*, засыпается угольным порошком и все это в течение 7—10 час. обжигается в потоке водорода при 1600—1750°, после чего происходит карбонизация. Затем науглероженную смесь превращают в порошок, обрабатывают к-той и удаляют Fe и карбид Fe, после чего промывают тяжелой жидкостью или водой и удаляют уголь. Полученный смешанный карбид помещают в вакуумную сушилку и обезвоживают. Затем пропускают через сито 325 меш, добавляют 4—15% Co, все это хорошо перемешивают в шаровой мельнице и под давлением прес-

суют в формах, затем помещают в вакуумную печь и в течение 30—90 мин. прокаливают при 1350—1450°.

М. Гусев

5385 П. **Рельсы для туннельных печей, обеспечивающие герметичность смотрового канала. Транзер** (Chemin de roulement hermétique pour four à tunnel céramique. Tranzer Francois-Eugène). Франц. пат. 1110834, 17.02.56

Предлагается устанавливать рамы вагонеток туннельных печей на ролики особой формы, направляемые рельсами в форме уголков и погруженные в жароупорное масло на основе силиконов. Это обеспечивает улучшение герметичности смотрового канала к проникновению горячих газов, а также исключает возможности аварий. Рамы с изделиями легко накладываются на ролики у входа в печь и снимаются с них у выхода.

А. Говоров

5386 П. **Туннельная печь для обжига керамических изделий. Кремер** (Tunnel kiln for firing ceramic articles. Cremer Gottfried Maria Josef). Пат. США 2736943, 6.03.56

В туннельной печи с открытыми торцами, имеющей зоны подогрева, обжига и охлаждения, обжигаются наряду с изделиями из тонкой керамики и огнеупоры также кровельная черепица, каменная посуда. Печное пространство за все время движения вагонеток остается изолированным от сообщения с внешним воздухом у входного и выходного концов печи посредством поперечных подвижных металлич. щитов, имеющих очертание, соответствующее периметру внутреннего сечения печного канала, и опирающихся на вагонетки. Щит выходит из печи и после поворотного движения возвращается по подвесному рельсу в печь и устанавливается в щели, проделанной в боковой стене. Две таких щели имеются в зоне охлаждения и одна (вводящая) — между зонами подогрева и обжига. Зона охлаждения разделяется на 4 участка. На 1-м участке, примыкающем к зоне обжига, т-ра резко падает с 1400 до 600—700° и охлаждение происходит с помощью металлич. теплообменников с подогретым воздухом, причем последние могут быть изолированы (частично или полностью) от рабочей камеры выдвижными керамич. потолочными шиберами, а отработанное тепло утилизируется в зоне подогрева или в горелках; на 2-м участке охлаждение продолжается (до 500°) обычным путем; на 3-м — охлаждение снова форсируется с использованием более мощных теплообменников с водой, соединенных с первыми; наконец, на 4-м участке охлаждение заканчивается в замедленном темпе, за счет пропускания свежего воздуха, засосанного на конце печи за щитом. Охлаждающий воздух по пути подогревается и предварительно используется в зоне подогрева. Непроницаемость для воздушного потока у стен печного канала достигается применением гибкого (стальные щетки) уплотнения по краям щитов и на внутренних боковых стенах туннеля, на уровне пода вагонеток, и соответствующим сцеплением их. Движение вагонеток производится гидравлич. толкателем, причем введение щитов в щели совершается за время возвратного хода толкателя. Показаны чертежи печи и приводится кривая охлаждения обожженной продукции.

В. Роговцев

5387 П. **Средство и способ очистки поверхностей. Хаусер** (Abrasive cleanser and method of scouring surfaces. Houser Alfred C.). Пат. США 2708157, 10.05.55

Порошок для чистки кухонных принадлежностей состоит из смеси нерастворимого в воде светлого абразивного материала и светлого детергента; к этой смеси добавляют порошкообразный, растворимый в воде синий ультрамарин в кол-ве 0,1—2 вес. ч. на 100 ч. смеси. На очищаемую поверхность наносят эту смесь и смачивают (для окрашивания поверхности в синий цвет) и затем трут до исчезновения синей окраски.

В. Злочевский

См. также: Определение $Na_2O + K_2O$ в огнеупорах 4280

Стекло

Редакторы *О. К. Ботвинкин С. И. Горелкина, С. И. Иофе*

5388. **Современные представления о структуре стекла в Японии. Саваи** (Current Japanese concepts of glass structure. Sawai Ikutaro), Glass Ind., 1957, 38, № 4, 197—208, 234 (англ.)

Обзор работ современных японских ученых. Библ. 26 назв.

Ю. Шмидт

5389. **Термостойкость стекла при охлаждении. Бартенев Г. М., Розанова В. И.,** Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1957, № 5, 62—69

Приводятся результаты исследования термостойкости стекла при охлаждении. При испытаниях образцы прогревались при постоянной т-ре и затем охлаждались в воде или в струях воздуха. Подъем т-ры ступенчатый, через 5°. Т-ра, при которой образец разрушался, принималась за показатель термостойкости. Для испытания применялись листовое стекло вертикального вытягивания и прокат различных толщин и линейных размеров. Показано влияние на термостойкость стекла различных факторов: условий охлаждения на краях и механич. обработки краев, интенсивности теплоотдачи и охлаждающей среды, размеров образцов. Приводится расчет термостойкости плоского стекла и ф-ла для определения термостойкости: $v = [p \cdot (1-\sigma)/\beta E](1/ha \cdot S_m)$, где v — термостойкость, p — прочность стекла, β — коэф. линейного расширения, E и σ — модуль Юнга и коэф. Пуассона, ha — критерий Био N_{Bi}, S_m — функция критерия N_{Bi}. Проведено сопоставление теории с экспериментом.

Г. Масленникова

5390. **Влияние поляризации структурных ионов на фотоупругое двойное лучепреломление стекла. Тасиро** (The effects of the polarisation of the constituent Ions on the photoelastic birefringence of the glass. Tashiro Megumi), J. Soc. Glass Technol., 1956, 40, № 195, T353—T362 (англ.)

Изучалось влияние свойств структурных ионов на фотоупругое двойное лучепреломление (ДЛ) простых стекол при добавлении окислов щел.-зем. и др. металлов и фторидов к свинцовосиликатным и свинцовофосфатным стеклам. Установлено, что не только PbO, но также BaO, SrO и Tl_2O изменяют величину ДЛ в отрицательном направлении. Кол-во PbO, необходимое для понижения ДЛ до нуля, зависит от исходного хим. состава стекла. Отношение ионов Pb^{2+} к ионам Si^{4+}, необходимое для получения нулевого ДЛ, больше отношения Pb^{2+} к P^{5+}. Щел. окислы делали ДЛ стекла более положительным и их влияние возрастало в порядке $Li_2O < Na_2O < K_2O$. Среди щел.-зем. окислов MgO и CaO делали ДЛ более положительным, в то время как SrO и BaO отрицательным, причем влияние BaO было сильнее, чем SrO. Результаты работы подтвердили соображение Вейля о том, что ДЛ напряженного стекла является результатом переменной поляризации всех анионов и катионов. Знак и величина ДЛ стекла являются результатом двух противоположных эффектов: деформации поляризуемых анионов и де-

формации поляризуемых катионов. 1-й делает ДЛ положительным, 2-й — отрицательным. А. Бережной

5391. Некоторые вопросы технологии варки стекла. Дубина Н. И., Стекло и керамика, 1957, № 6, 6—8

Основными взаимносвязанными факторами, влияющими на режим работы ванной печи и машинного канала, являются кол-во сульфата и восстановителя в шихте, давление и характер атмосферы печи. Соотношение угля и сульфата в шихте должно обеспечивать оптимальное состояние зеркала стекломассы. Уменьшение соотношения Na_2SO_4 и угля ведет к очищению зеркала от пены (варка укорачивается) и, следовательно, к нарушению режима потоков. Окислительная среда способствует быстрому выгоранию угля и вызывает необходимость повышения кол-ва восстановителя в шихте. Однако основным фактором является давление в печи. Указывается, что стабильный режим газовой среды и т-ры ванной печи возможен только при положительном или нейтр. давлении. Г. Масленникова

5392. Путь следования стекломассы в ванной печи. Дубровский В. А., Стекло и керамика, 1957, № 6, 1—6

Исследовано движение потоков стекломассы в бассейне ванной печи при непрерывной подаче шихты методом меченых атомов с использованием Sr 89 в качестве радиоактивного изотопа. Опыты проводились в ванной печи непрерывного проката стекла, дающей суточный съем стекломассы 32—33 *т*. Предложена следующая схема движения стекломассы, образованной из одной порции шихты: куча шихты, внесенная в сыпочный карман бассейна печи, сразу подвергается интенсивному действию тепла и на ее поверхности образуется жидкая стекломасса, частично стекающая на зеркало и вовлекаемая в поверхностный поток, проходящий от зоны сыпки до зоны выработки со скоростью 60—70 *м/час*. Главная часть относительно холодной стекломассы погружается на некоторую глубину и следует там со скоростью 1,3 *м/час* до зоны температурного максимума, где она поднимается вверх и разделяется на 3 части. Первая направляется обратно к зоне сыпки, а две другие — к зоне выработки: одна — со скоростью 60 *м/час*, а другая — 7,3 *м/час*. В зоне выработки некоторое кол-во стекломассы вытягивается из бассейна печи, а большая часть возвращается в зону температурного максимума, где снова происходит деление на 2 потока. Этот цикл повторяется многократно. Стекломасса, поступившая в зону сыпки, делится на 2 части, одна из которых начинает циркулировать вблизи зеркала стекла со скоростью 15 *м/час*, а вторая погружается на определенную глубину и следует в зону температурного максимума, что приводит к образованию в районе от сыпки до температурного максимума печи второго цикла движения стекломассы с периодом обращения 4,5—5 час. Установлено, что стекломасса, находящаяся в бассейне печи до зоны максим. т-ры, в течение суток обращается ~30 раз в верхнем конвекционном цикле и ~5 раз в нижнем. При встрече в районе температурного максимума потоков из разных зон часть стекломассы переходит «температурный барьер» и поступает на выработку. Г. Масленникова

5393. Влияние некоторых конструктивных и технологических параметров стекловаренной печи на качество стекла. Швальбе (Some aspects of furnace disign and operation which effect glass quality and control. Schwalbe F. G.), Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull., 1956, 3, № 3, 136—140 (англ.)

Для сооружения ванных стекловаренных печей в США широко применяются различные электроплавленые огнеупоры из стекломассы, стойкой к эрозии, они при надлежащем охлаждении позволяют вести варку при весьма высокой т-ре. Увеличенные теплопотери, вызванные значительной теплопроводностью электроплавленых огнеупоров, полностью окупаются большими съёмами стекломассы. В результате уд. расход топлива на 1 *т* стекломассы получается ниже, чем, напр., при использовании обычных огнеупоров. В стекловаренных печах электроплавленые огнеупоры применяются для кладки стен огневого пространства, «зубьев» и подвесных стен, деталей горелок, стены с протоком. Обогрев печей высококалорийным генераторным газом позволяет получить стекло высокого качества. Содержание S в топливе не должно превышать 2%. Горелки, работающие на газе в правильно сконструированной печи с боковым отоплением, должны занимать ⩾ 37% длины варочной части печи. Необходимо также стремиться к тому, чтобы пламя горелок омывало наибольшую площадь зеркала стекломассы. Живое сечение каналов насадок регенераторов должно обеспечивать т-ру газов 1350° при входе в насадку и скорость 15,7—18,6 *м/сек*. Высота генераторов в современных печах лежит в пределах от 3 до 4,2 *м*. Толщина насадочного кирпича колеблется от 6,25 до 7,5 *см*. Для повышения долговечности печи давление газов в печи должно поддерживаться постоянным и быть весьма близким к атмосферному. Указываются условия, при которых оправдывается применение приборов автоматич. регулирования давления, подачи топлива и воздуха и их правильного пропорционирования. Е. Глиндзич

5394. Скорость изменения концентрации компонентов стекла в стекловаренных печах непрерывного действия. Хикс (Time rate of change of concentration in continuous glass melting furnaces. Hicks John F. G.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 12, 469—470 (англ.)

Описывается графо-аналитич. метод вычисления конц-ии компонента стекла в выпускном отверстии по величине конц-ии его в стекломассе у сыпки (загрузочных карманах). При этом допускается, что: 1) в варочном и в выработочном бассейнах происходит быстрое перемешивание стекломассы; 2) изменением конц-ии в любой момент времени можно пренебречь; 3) загрузочный карман не рассматривается как отдельная часть ванной печи; 4) шихта состоит из одного компонента. При таких условиях можно ограничиться ур-нием разбавления второго порядка (вывод которого приводится). Получаемая при этом функциональная зависимость справедлива при постоянной скорости загрузки. Практически часто бывает необходимо изменять конц-ию компонентов шихты без изменения скорости загрузки (производительности). Прилагается расчетная таблица данных испытания малой эталонной печи (таблица изменения времени в часах и конц-ии в %) в случае однокомпонентной шихты (Sb_2O_4) при постоянной скорости загрузки. Конц-ия сурьмы в месте сыпки вычисляется по графикам и данным расчетной таблицы. Предлагается числовой пример, и применительно к вычисленным результатам строится кривая зависимости конц-ии от времени, на которой отмечаются измеренные и скорректированные (при отсутствии в сурьме галоидов) величины. Кривая, за исключением части ее, построенной на основании данных конца испытания, обнаруживает почти полное совпадение теоретич. и эксперим. результатов. В. Роговцев

5395. Теплопередача излучением в стекловаренных печах.— (Thermal transmissivity by radiation in glass furnaces.—), Glass Ind., 1955, 36, № 11, 575—581, 592—593 (англ.)

Дан обзор работ, посвященных изучению теплового излучения огнеупоров и его значения для работы стекловаренных печей, а также измерений т-ры, про-

пускания ИК-лучей стекломассой в зависимости от т-ры и наличия в ней красящих окислов. Приводятся результаты исследования Бельгийского н.-и. ин-та о влиянии шероховатости поверхности огнеупоров на эмиссию тепла и т-ры на общую и монохроматич. эмиссию. Указывается, что оптич. (радиационные) пирометры, измеряющие т-ру по монохроматич. эмиссии, дают меньшие показания, чем пирометры, измеряющие т-ру по общему излучению; эта разница уменьшается с повышением т-ры. Утверждается, что промышленные печи не излучают подобно черному телу, и что такое допущение ошибочно. При поправках показаний оптич. пирометров следует пользоваться значениями монохроматич. эмиссии для длины волны 0,655 μ и общей эмиссией для различных видов огнеупоров. Приводится описание методик и кратко излагаются результаты исследований пропускания различными промышленными стекломассами ИК-лучей до т-ры 1400°, проведенных Черни, Генцелем и Нейротом, Тернером и др. Е. Глиндзич

5396. **Автоматическое переключение регенеративных камер в стекловаренных печах. Мартин** (Automatische Kammerumsteuerung bei Glasschmelzöfen. Martin Horst), Silikattechnik, 1957, 8, № 5, 186—189 (нем.; рез. англ., русск.)

Описываются различные системы переключения регенеративных камер как полуавтоматич., так и автоматич. и подчеркивается преимущество последних. Указывается, что наиболее экономичным является автоматич. переключение по времени, позволяющее стекловару легко и просто управлять переводом клапана. Переключение по максим. т-ре в насадках камер имеет лишь частичные преимущества и применяется только в тех ванных печах, которые характеризуются равномерным ходом процесса варки. Переключение по разности т-р в обеих насадках может быть рекомендовано лишь для печей периодич. действия, в которые кол-во проходящих газов меняется по времени, а также для печей, несимметрично построенных, регенераторы которых работают односторонне. М. Степаненко

5397. **Применение электроварки и вспомогательного электрообогрева в производстве стекла. Ла-Бюрт, Борель, Пьолан** (Contributions of electric melting and boosting to glass technology. La Burthe P., Borel E., Piolenc G. de), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 1, 18—25 (англ.)

Кратко изложена история электроварки стекла за период 1900—1957 гг., приведены экономич. показатели работы электрич. ванных стекловаренных печей и детально разобраны принципиальные схемы конструкции их. Подробно описаны материал электродов, плотность тока на них и значение расположения их в ванне с точки зрения процесса варки и гомогенизации стекломассы. Указывается на тесную зависимость между конфигурацией и типом электрода (графитовый, железный, платиновый, жидкий) и получающимися конвекционными потоками, способствующими получению качеств. стекла. Приводится ряд конструкций печей с пристенными и придонными электродами и описывается температурный режим стекломассы в различных типах печей. Подчеркивается выгодность такого расположения электродов, при котором возникает интенсивная конвекция. Приведены техно-экономич. показатели работы малых и больших электропечей для выработки белой и цветной стекломассы, а также зависимость их к. п. д. от производительности (увеличение съема на 22% уменьшает расход электроэнергии с 1,6 *квтч/кг* до 0,53 *квтч/кг*). Автор особо останавливается на газоэлектрич. печах, анализируя экономич. условия их применения. Указывая, что в настоящее время работает 60 газоэлектрич. печей различной мощности, автор детально описывает схему рационального размещения электродов, приводя и данные по результатам моделирования подобных печей. Путем дополнительного электрообогрева возможно повысить съем печей на 30% и даже на 100%, затратив на каждый 1 *кг* добавочной производительности всего лишь 0,12 *квт/ч*, без усиления износа огнеупора и с улучшением качества стекла. Указываются несомненные преимущества электроварки при условии надлежащего расположения электродов. М. Степаненко

5398. **Служба огнеупоров при варке технического стекла в ванных печах непрерывного действия. Хмелевский В. И., Минаков А. Г.,** Огнеупоры, 1957, № 6, 275—282

К технич. стеклу (ТС) непрерывного проката предъявляются требования высокой светопрозрачности и малого содержания свили и камней; варка ТС ведется при более высоких т-рах, чем оконного. Были проведены лабор. исследования стеклоустойчивости 5 марок огнеупоров: непрозрачного кварцевого стекла (КС), его же, но переродженного в кристобалит и частично в тридимит, шамотного стенового бруса Лисичанского стеклозавода, то же Константиновского з-да и каолинового бруса Часов-Ярского з-да. Наиболее стойким оказалось кристобалитизированное КС. Поведение брусьев из КС в процессе службы изучали в стенах ванной печи непрерывного действия в течение 2 кампаний при составе ТС (в вес.%): SiO_2 75,0, CaO 8,5, Na_2O 15; соотношение соды и сульфата 95 : 5. Применение высокоглиноземистых огнеупоров и брусьев из КС для кладки стен при варке ТС, содержащего $\geqslant 15\%$ Na_2O, позволило получать ТС высокой светопрозрачности, но не обеспечивало высоких выходов бессвильного ТС; продолжительность службы брусьев из КС составила всего ~ 6 месяцев. Брусья из КС, закристаллизованного до начала эксплуатации, оказались более устойчивыми, чем не кристаллизованные. Даны рекомендации по способу кладки бассейна печи для варки бессвильного ТС. В. Злочевский

5399. **Структурные изменения в силикатных стеклах в процессе отжига. Тилтон** (Structural rearrangements in silicate glasses during annealing. Tilton Leroy W.), J. Soc. Glass Technol., 1956, 40, № 195, T338—T352 (англ.)

Исследовался температурный ход изменения равновесного показателя преломления n или оптич. чувствительность к длительному отжигу (ДО) для 23 силикатных стекол, как функция хим. составов, выраженных через некремнеземную составляющую (НС) каждого стекла. Ионную долю НС автор определяет как отношение некремнеземных атомов к сумме атомов Si плюс некремнеземные атомы (исключая атомы O). Время тепловой обработки составляло от нескольких месяцев до 1 года и выше. n и плотность d силикатных стекол могут увеличиваться в процессе отжига при низкой т-ре и могут уменьшаться на соответствующую величину при повышении τ. ДО автор характеризует величиной изменений n, d, электропроводности, коэф. расширения и вязкости при снижении τ на 1°. Установлено, что ход изменения температурных коэф. $\Delta n/\Delta\tau$ или $\Delta d/\Delta\tau$, выраженный как функция мол. доли НС, приближался к наклонной прямой для стекол с высоким содержанием SiO_2. Оптич. чувствительность при ДО рассчитывается автором по эмпирич. ф-ле: $dn/d\tau = 0{,}00010\,\Sigma$ некремнеземн. частиц/Σ частиц. Данному соотношению не подчинялись некоторые боро- и свинцовосиликатные стекла, для которых ход изменения $dn/d\tau$ давал отклонения от прямой. Полученные автором данные согласуются с той точкой зрения, что в процессе отжига силикатных стекол тетраэдрич. каркас посте-

пенно подвергается медленному и ограниченному разрушению или «складыванию», сопровождающемуся изменением ориентации кремнекислородных связей Si-O-Si. При этом изменения в расстояниях Si—Si составляют только 0,3%, вследствие чего они не могут быть обнаружены рентгеновским или спектральным анализом. Установлено, что более длительный и низкотемпературный отжиг не обязательно должен дать более однородное оптич. стекло. Библ. 36 назв.
А. Бережной

5400. **Модернизация отжигательной печи ЛН-18Х1000. Инденбом В. Л., Юрков Л. Ф.,** Стекло и керамика, 1957, № 5, 22—24

Опыт ряда з-дов показывает, что печи ЛН-18Х1000 не пригодны для отжига холодного стекла, изделий сложной конфигурации, сварных оболочек и изделий других типов. Во всех случаях из-за резкого уменьшения кол-ва тепла, вносимого изделиями, нарушается расчетный тепловой баланс печи, и попытки увеличить подвод тепла ведут к перегреву и быстрому износу пода печи, возникновению недопустимых перепадов т-р (до 60° и более) в поперечном сечении рабочей камеры, а также к нарушению оптимального распределения т-р вдоль оси печи. В связи с этим на Московском электроламповом з-де по предложению авторов проведена модернизация печи ЛН-18Х1000. Для этого вокруг секций с 8 по 26 изготовлен второй изоляционный кожух и общая толщина диатомитовой засыпки в зоне выдержки и плавного охлаждения была доведена до 250 *мм*. В результате величина вертикального перепада т-р в рабочей камере была снижена с 60 до 10° и цикл отжига экранов телевизионных колб сокращен в 2 раза. Кроме этого, в печи ЛН-18Х1000 проведено устройство верхнего муфеля нагрева, что обеспечило интенсивную подачу тепла к отжигаемым изделиям в головной части лера. Модернизация печи позволила вести отжиг крупногабаритных и толстостенных изделий со сварочными и закалочными напряжениями при сокращенном режиме.
Н. Павлушкин

5401. **Применение стеклянных трубопроводов. Паркер** (Let's look into glass piping. Parker Garrett S.), Plant Engng, 1957, 11, № 3, 136—140, 297 (англ.)

5402. **О продуктах осаждения, получающихся из растворов солей магния и жидкого стекла. Хинц, Кунт** (Über die Fällungsprodukte von Magnesiumsalz- und Wasserglaslösungen. Hinz Wilhelm, Kunth Peter-Olaf), Silikattechnik, 1957, 8, № 4, 148—156 (нем.; рез. англ., русск.)

Исследовано осаждение силикатов Mg из водн. р-ров хлорида и сульфата Mg р-ром силиката Na с соотношением $Na_2O : SiO_2$, равным 1 : 3,23, от 1 : 3,205 до 1 : 0,814. Осаждение проводили при комнатной т-ре и при 100°. Осадки, полученные на холоду, отделяли от р-ра при помощи центрифуги, а при 100° — фильтрованием. Установлено, что при комнатной т-ре имеют место только адсорбционные связи между гидроокисью Mg и кремнекислотой, причем осаждение происходит за счет обоюдной коагуляции. Свежеосажденный осадок аморфен по отношению к рентгеновским лучам. При продолжительном старении при комнатной т-ре или осаждении при 100° гидроокись Mg реагирует с кремнекислотой с образованием соединения, рентгенограмма которого напоминает рентгенограммы, полученные с минералов глин — антигорита и гекторита. Соотношение $MgO : SiO_2$ в осадке, в грубом приближении, эквивалентно соотношению $Na_2O : SiO_2$ в р-ре. При проведении осаждения в промышленных масштабах, конц-ию р-ров можно повысить настолько, чтобы применять неразб. щелочи для изменения соотношения $Na_2O : SiO_2$.
К. Кушаковский

5403. **Технология шлакового литья и пути его развития. Жилин А. И.** В сб.: Доменные шлаки в стр-ве. Киев, Госстройиздат УССР, 1956, 271—280

Краткий обзор исследований по структуре и кристаллизации доменного шлака. Рассмотрены работы уральского политехн. института и намечены перспективы развития. Библ. 26 назв.
И. Смирнова

5404. **Пороки, наблюдаемые на глазурованных изделиях, их признаки, причины и устранение. Куре** (Fehler, die an der glasierten Ware der Produktion zu erkennen sind, ihre Merkmale, Ursachen und Verhinderung. Kure Franz), Keram. Z., 1957, 9, № 4, 171—174 (нем.)

Рассматриваются влияние состава черепка и т-ры обжига на появление матовых налетов на поверхности глазурованных изделий, различные виды трещин на глазури, причины ее отскакивания, явления побледнения и разрушения подглазурных красителей под действием расплавленной глазури, газовой среды и т-ры обжига. Глухие белые оловянные глазури могут окрашиваться в розовый цвет от следов хрома, прозрачные свинцовые глазури при недостаточном содержании SiO_2, K_2O, Na_2O, ZnO, B_2O_3 окрашиваются в желтый цвет. Светлые глазури, содержащие соединения Ti и Fe, окрашиваются по краям изделий в коричневые тона, пары хрома при обжиге придают грязно-зеленый оттенок многим светло-окрашенным глазурям, копоть часто вызывает черное окрашивание глазури. В заключение разбираются случаи появления разноокрашенной мушки на газурованных изделиях — зеленой от попадания медной пыли, синей от кобальтовой, белой по цинковым глазурям от разложения цинка пылью SiC, ZnO, коричневой от загрязнения сырых материалов глазури соединениями Fe или пылью этого металла. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 64136.
С. Туманов

5405. **Взаимодействие бессвинцовой и безборной глазури с черепком. Плата, Упениекс** (Bezsvina un bezbora fajansa glazuras iedarbība uz drumştalu. Platā R., Upenieks U.), Studentu zinātniskie darbi. Latv. Univ., Научн. студ. работы Латв. ун-т, 1957, сб. 2, 27—33 (лат.; рез. русск.)

Исследовались свойства и значение промежуточного слоя между черепком (Ч) и бессвинцовой и безборной глазурью (Г). Установлено, что промежуточный слой более развит у тех образцов, на которые Г нанесена на необожженный Ч. Г на необожженном Ч менее хрупка и термически более устойчивы. При исследовании микрохрупкости (МХ) и микротвердости (МТ) промежуточного слоя между Г и Ч обнаруживается, что МТ уменьшается постепенно, от поверхности Г к Ч, наоборот, МХ возрастает от Ч к Г. Термич. устойчивость однократно обожженного глазурованного изделия больше, чем двухкратно обожженного, что объясняется образованием более развитого промежуточного слоя.
И. Михайлова

5406. **Об определении силы сцепления эмалей. Франке** (Beitrag zum Ermitteln des Haftvermögens von Emails. Franke Ernst A.), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1957, 90, № 14, 347—348 (нем.)

Для определения сцепления эмали (Э) на цилиндрич. поверхностях предложен метод, состоящий в том, что из изделия вырезают несколько колец параллельно дну сосуда. Кольцо разрезают на несколько частей, очищают концы образцов от Э. Прочность сцепления определяют или на разрывной машине, или при помощи пресса. Образец выпрямляется под действием определенной нагрузки. При малом радиусе изделия Э обычно отскакивает во время распрямления образца. При большом радиусе испытание продолжают до появления отскоков, о прочности судят по величине нагрузки. Для внутренней и наружной поверхности получаются раз-

личные результаты, так как распределение напряжений в слое Э на выпуклой и вогнутой поверхностях различно. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 66785. М. Серебрякова

5407. Приборы для измерения толщины слоев эмалей. Элер (Schichtdicken-Meßgeräte. Oehler G.), Mitt. Vereins Dtsch. Emailfachleute, 1957, 5, № 6, 41—47 (нем.)

Описываются приборы, выпускаемые пром-стью для измерения толщины эмалевого слоя на эмалированных металлич. изделиях. Они принадлежат двум основным типам. Приборы первого типа основаны на измерении силы, которую нужно приложить, чтобы оторвать намагниченную часть прибора от эмалированной поверхности (смальтометры). Их точность ⩽ 10%. Приборы второго типа основаны на измерении тока, индуцированного в обмотках магнитов (пермаскопы, лептоскопы). А. Говоров

5408. Принудительный конвективный нагрев при обжиге улучшает качество эмалирования. Раш (Forced convection firing leads the way to finer porcelain enameling. Rush R. F.), Ceramic Ind., 1957, 68, № 4, 112—113, 182 (англ.)

Появление низкотемпературных фритт для эмалей приводит к освоению эмалировочной печи, имеющей новую систему нагрева — принудительную конвекцию (ПК). Применение ПК нагрева в эмалировочных печах вызывается тем, что проблема получения равномерной т-ры в печи усложняется, так как радиация теряет свою эффективность при более низкой т-ре и должна дополняться ПК. Если для 700° и выше основным способом нагрева является излучение, то ниже 700° требуется комбинация излучения и ПК. Идеальными условиями конвекционного нагрева металлич. изделия является погружение его в воздушный поток большой скорости с постоянной т-рой. Хорошая типовая конструкция печи с ПК может приблизиться к этим идеальным условиям. ПК должна быть организована с помощью управляемой системы средств принудительной вентиляции. Рассматриваются различные типы конвективных печей. В U-образной печи непрерывного действия обжигались банные тазы, кухонные шкафчики и др. изделия; при этом получены очень хорошие результаты по достижению однородной т-ры, а экономия топлива на печи этого типа достигала 10—20%. Прямоканальная печь, оборудованная нагревательной системой ПК, дала значительное улучшение качества изделий по цвету и деформации; экономия топлива также составляет 10—20%. Важным является конвективный обжиг также в печах периодич. действия для разнообразного вида продукции в широком температурном интервале 537—870°. Производительность последнего типа печи почти в два раза превышает производительность обычной установки. При конвективном обжиге вызывают опасения: сокращение длительности службы металлич. труб и вентиляторов, возможность образования огнеупорной пыли и загрязнений, увлекаемых в печную атмосферу, и возможность образования окалины на трубах и увлечения ее воздушным потоком. Т. Лекарева

5409. Способ нанесения эмалей на алюминий. Хаппert (How aluminum enamels are applied. Huppert Paul A.), Ceramic Ind., 1957, 68, № 4, 116—117, 186 (англ.)

Эмалирование по алюминию может производиться пульверизацией, вручную и автоматически, а также электростатич. способом, для которого необходимым условием является тонкое измельчение эмали. Эмали для алюминия требуют более тщательной очистки поверхности от загрязнений, чем эмали для стали. Толщина покрытия на автомате регулируется уд. весом эмалевой суспензии, кол-вом и размером мундштуков пульверизатора, скоростью конвейера и давлением в резервуарном баке для эмалевой суспензии. Гладкость и ровность поверхности эмали зависит от распылевающего давления, размера и типа сопел мундштука пульверизатора и расстояния между головкой мундштука и изделием. Тип фритты, тонкость измельчения, коагулирующие и диспергирующие в-ва также влияют на качество эмали для алюминия. Менее благоприятные характеристики текучести эмалей для алюминия не позволяют использовать окунание или поливание через выпускную щель. Метод роликового покрытия в настоящее время является наиболее обещающим для эмалирования алюминиевых листов. Положительными особенностями этого метода являются совершенный контроль толщины слоя, полное отсутствие потерь материала и экономия труда. При покрытии толщиной < 0,01 *мм* улучшаются временное сопротивление на удар, термостойкость, эластичность и т. д. При чрезмерно тонком покрытии только вполне просвечивающие или сильно насыщ. краски имеют удовлетворительный вид. Современное направление состоит в получении эмалей пастельных тонов и глухих белых. Пром-сть предпочитает одно покрытие толщиной ~0,1 *мм*. Большое значение приписывается сушке полуфабриката. Правильный выбор сушильного оборудования в большой степени зависит от уд. веса эмалевой суспензии. Рекомендуется производить операцию сушки независимо от обжига. Простейшим и наиболее чистым способом сушки являются ИК-лампы или ИК-ленточные нагреватели. Нанесение эмалей для алюминия с низкой т-рой плавления может производиться методом шелковой сетки. На непрерывном эмалировочном автомате могут выпускаться в массовом масштабе классные доски из алюминированной стали, алюминиевая фольга, покрытая фарфоровой эмалью, и алюминиевая черепица. Т. Лекарева

5410 К. Растворимость стеклообразных силикатов натрия. Матвеев М. А. М., Промстройиздат, 1957, 96 стр., илл., 3 р. 65 к.

5411 Д. Исследование технологических и физико-химических свойств золотого рубина. Ковтуненко Г. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Белорусск. политехн. ин-т, Минск, 1957

5412 Д. Процессы стеклообразования и кристаллизации в модельных фторобериллатных системах. Макарова Т. А. Автореф. дисс. канд. техн. н. Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1957

5413 П. Впаивание тонких стеклянных трубок в полый стеклянный сосуд. Мията (中空硝子體に硝子細管の接續法. 宮田久吉) [宮田繁太郎, Мията Сигэтаро]. Японск. пат. 1742, 16.03.55

Для впайки тонкой стеклянной трубки в полый стеклянный сосуд в нем прогревают место спайки, введенной внутрь газовой горелкой. Когда стенка сосуда размягчается, к ней припаивается снаружи конец стеклянной трубки. Затем подают через последнюю сжатый воздух, под давлением которого в размягченной стенке сосуда образуется отверстие. С. Вонсевер

5414 П. Способ нанесения на стеклянные поверхности пленок, понижающих отражение. Меннхен (Verfahren zum Erzeugen reflexionsvermindernder Schichten auf optisch wirksamen Glas- oder ähnlichen Flächen. Maennchen Kurt) [Ernst Leitz G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 940138, 8.03.56

Пленки, понижающие отражение, получаются смачиванием поверхности стекла р-рами силикатов, коллоидальных окислов Si, Ti, Al или их гидроокисей. Ускорение полимеризации этих в-в достигается путем добавки к исходному р-ру двух- или многооснов-

ных к-т или ненасыщ. углеродистых соединений, как спирты, альдегиды, кетоны, углеводороды и т. п.

Д. Левин

5415 П. Покрытие стеклом и эмалью. Исии (硝子或は琺瑯質物の鎔射被覆方法 ○ 石井轉), Японск. пат. 2635, 14.05.54

Стекло или глазурь нагревают в печи до 600° и вытягивают их в виде отдельных волокон, которые затем скручивают по несколько штук и получают таким образом нити нужной толщины. Стеклянные или глазурные нити помещают в распылитель типа пульверизатора, соединенный с газовой горелкой, и под давлением наносят в расплавленном виде на поверхность покрываемого предмета. Настоящий метод покрытия стеклом или глазурью может применяться для нанесения как грунтовой, так и покровной эмали.

В. Зломанов

5416 П. Способ обесцвечивания алмазов. Нюсбаум (Traitement du diamant. Nussbaum Jakob). Франц. пат. 1109528, 30.01.56

Предлагается способ обесцвечивания природных алмазов, состоящий в нанесении на поверхность алмаза тонкого защитного покрытия из кристаллич. углерода с уд. в. 1,86—2,07 и твердостью 8 по шкале Мооса и в обработке алмаза через указанную защитную оболочку водородом под давлением или ультразвуковыми колебаниями, или тем и другим одновременно по режиму, зависящему от формы кристаллов алмаза.

В. Полляк

См. также: Прочность и усталость стекла при низких т-рах 3727. Определение Co в стеклах 4308.

Вяжущие вещества. Бетоны и другие силикатные строительные материалы

Редакторы *Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев*

5417. Почему молотая известь-кипелка не поддается гидрофобизации? Хигерович М. И., Сб. Моск. инж.-строит. ин-т, 1957, № 15, 141—152

Работами ряда исследовательских организаций показано, что известь, обработанная мылонафтом, несмотря на наличие так называемых внешних признаков гидрофобизации, не способна сохранить свою активность при хранении. Подобное явление объясняется тем, что гидрофобная пленка, непроницаемая для жидкой фазы, проницаема для паров воды и углекислого газа. При проникновении в глубь зерна по микротрещинам паров воды происходит увеличение объема и разрушение гидрофобной пленки. Автором рекомендуется введение нефтяных или высших жирных к-т не с целью стабилизации, а для интенсификации помола и пластификации тощих растворных смесей.

Э. Эршлер

5418. Применение сепарации для улучшения качества высокоактивной извести-пушонки. Джоглекар, Бхучар, Субраманьян (Verbesserung von hochprozentigem Kalkhydrat durch Sichtung. Joglekar G. D., Bhuchar V. M., Subramanian N. R.), Zement-Kalk-Gips, 1957, 10, № 5, 202—204 (нем.; рез. англ., франц.).

Известь-пушонка с величиной частиц $< 30\ \mu$, полученная путем отвеивания на лабор. воздушном сепараторе, почти не содержит примесей кремнезема, окислов железа и глинозема, а также карбоната кальция. Получаемый продукт характеризуется высокой степенью белизны, малым объемным весом и большой уд. поверхностью. Аналогичные результаты получены при просеве извести через сито с диаметром отверстий 170 μ. Последний способ является более простым и более дешевым.

Е. Штейн

5419. Теория и опыт эксплуатации известеобжигательной шахтной печи, работающей на жидком топливе. Эйген (Theorie und Praxis des ölbeheizten Kalkschachtofens. Eigen H.), Zement-Kalk-Gips, 1957, 10, № 6, 239—246; Zucker, 1957, 10, № 11, 250—257 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматриваются печи (П), при эксплуатации которых не используется тепло отходящих газов. Как правило, высокая т-ра в таких П ведет к частым повреждениям футеровки, а также к пережогу извести. Производительность такой П невелика — 8—20 т в сутки. Вместе с тем расход тепла чрезвычайно высок: 1900—2000 *ккал/кг* извести. Несколько лучшие показатели имеют П с наклонной зоной обжига (применяемые в Австрии для обжига магнезита). Расход жидкого топлива для указанного типа П составляет 17—20% от веса обожженной извести. В отличие от приведенных выше типов, П, работающие с использованием тепла отходящих газов, дают значительный экономич. и производственный эффект. Так, расход тепла в П с центральными и боковыми факелами составляет 1440 *ккал/кг* CaO, включая произ-во пара, или 1340 *ккал/кг* извести, содержащей 93% CaO. Использование отходящих газов обеспечивает высокое качество обжига при длительной сохранности футеровки. Значительный эффект получен при эксплуатации спроектированной Азбе шахтной П, где также используется тепло отходящих газов. В этой П 1/3 всего кол-ва газов, отходящих из зоны обжига при 900°, поступает в зону подогрева, где т-ра газов понижается до 113°. Термич. к. п. д. печи составляет 65%. Производительность П равна 50—80 *т* извести в сутки. Конструктивные особенности П позволяют обжигать куски известняка крупностью 50—100 *мм*. При рациональном режиме П расход тепла может быть уменьшен с 1071 до 862 *ккал/кг* извести.

Г. Копелянский

5420. К проблеме известеобжигательной шахтной печи, работающей на угольной пыли. Эйген (Zum Problem des kohlenstaubbeheizten Kalkschachtofens. Eigen H.), Zement-Kalk-Gips, 1957, 10, № 5, 184—187 (нем.; рез. англ., франц.)

Предлагается конструкция печи с разделительной стенкой на всю высоту шахты. Посредством ряда каналов, встроенных в стенку печи и в разделительную стенку, угольная пыль вдувается в шихту. Согласно проведенным подсчетам, расход тепла в такой печи при условии обеспечения хорошей теплоизоляции стен составляет 850 *ккал/кг* извести с содержанием 93% свободной CaO, что соответствует примерно расходу 70 *кг* угольной пыли на 1 *т* известняка. Предполагается, что производственная мощность указанной печи небольшого диаметра будет в несколько раз превышать мощность обычных печей, работающих на коксе. Отмечается, что в США эксплуатируется ряд известеобжигательных шахтных печей, работающих с применением многоступенчатого сжигания газа. Суточная производительность таких печей составляет 27 *т* извести на 1 $м^2$ сечения печи.

Е. Штейн

5421. Исследования в области расчетов при контроле известково-обжигательных и цементных печей по составу отходящих газов. Соколов П. В., Тр. Всес. н.-и. ин-т строит. керамики, 1957, вып. 12, 85—120

Указывается что по величине соотношения $CO_2'{}_{изв} : = RO_2'$ (топливо), где $CO_{2\,изв} = RO_2$ (газ.) — RO_2 (топливо) % и RO_2' (топливо) = $(CO_2 + SO_2)$%, возможно судить об экономичности печных установок и о режиме их работы. Автором предложены приближенные ф-лы для определения CO_2 (изв.) и RO_2 (топливо) по данным анализа отходящих газов и основанные на получаемых данных ф-лы для определений: уд. расхода топлива на обжиг извести

и цементного клинкера; производительности известковообжигательных и цементных печей; кол-ва тепла, затрачиваемого на разложение карбонатов, и к. п. д. Г. Копелянский

5422. Силикатно-известковые материалы в строительстве. М и х а и л (Materiale de zidărie silico-calcare. M i h a i l N.), Ind. construcţiilor şi mater. constr., 1957, № 2, 114—121 (рум.)

Обзор работ, проведенных в Румынии, по технологии произ-ва силикатно-известковых материалов. Рассматриваются вопросы выбора сырья, влияния содержания SiO_2 и глины в песке, гранулометрич. состава песков, природы и кол-ва добавляемой извести и воды, а также влияние способа смешения, уплотнения и обработки в автоклаве на качество получаемых тяжелых силикатно-известковых строительных материалов. Отмечается целесообразность произ-ва пустотелых кирпичей и небольших блоков. Я. Матлис

5423. Влияние добавок гипса и отходов содового производства на прочность известково-силикатных изделий. Х р и к о в а Г. А., Науч. тр. Новочеркасский политехн. ин-т, 1957, **38** (52), 89—97

Исследовано влияние добавок $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; $CaCl_2$; отходов содового произ-ва (ОСП) и гипса на прочность известково-песчаных изделий (ИПИ) автоклавной обработки, а также влияние $CaCO_3$, ОСП, опоки и смеси ОСП с опокой на прочность ИПИ, твердеющих на воздухе. При добавлении в шихту 6% гипса прочность ИПИ автоклавной обработки повысилась на 78%, 5% $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — на 41% и 2% $CaCl_2$ — на 26%. При изготовлении ИПИ, твердеющих на воздухе, целесообразно 30—40% шихты размалывать до уд. поверхности 4000 *см²/г*. Наибольшее повышение прочности через 28 суток воздушного твердения наблюдалось при введении 6% ОСП (+300%), 15% опоки или 20% $CaCl_2$ (+120%) и 6% гипса (+70%). Рекомендуется комбинированная добавка ОСП и опоки. Указывается на возможность произ-ва ИПИ из сырья с содержанием гипса до 6%. Г. Копелянский

5424. Гидротермальное твердение строительных материалов на новых видах сырья. Б у д н и к о в П. П., Б у т т Ю. М., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 5, 787—791

Установлено, что при взаимодействии доломита, серпентинита и дунита с известью при гидротермальной обработке возникают кол. новообразования (Н), пронизанные некоторым кол-вом весьма мелких кристаллов Н. В результате этого взаимодействия изделия на основе исследованных материалов приобретают прочность, позволяющую применять их в строительстве. Подтверждена возможность получения автоклавных строительных материалов на основе глины и трепела в результате взаимодействия их с известью при гидротермальном твердении. Последующая после запарки сушка значительно повышает прочность изделий, что объясняется уплотнением гелеобразных масс Н и дополнительной кристаллизацией цементирующего в-ва. Добавка песка в сырьевую смесь повышает прочность изделий, способствуя увеличению содержания гидросиликатов Са, являющихся весьма активным цементирующим в-вом. М. Степанова

5425. Гидравлический гипс. Опыты с пластическими растворами. П а р е п я н у (Ipsosul hidraulic. Incercări pe mortare plastice. P a r e p e a n u G h.), Ind. construçiilor şi mater. constr., 1957, № 2, 121—123 (рум.)

Лабораторные опыты показали, что добавка к строительному гипсу различного кол-ва извести и трасса придает ему гидравлич. свойства. Механич. испытания образцов-кубов со стороной 7,07 *см*, изготовленных из смеси, состоящей из 75% гипса, 20% трасса и 5% негашеной тонкомолотой извести, и выдержанных во влажной среде в течение 28 дней, показали сопротивление сжатию, равное 68,3 *кг/см²*. При выдержке образца на воздухе в течение 28 дней сопротивление сжатию составляло 146 *кг/см²*. Дальнейшие опыты, проводимые с целью установления возможности использования смеси гипс-известь-трасс в качестве вяжущего для строительных р-ров, показали, что добавка замедлителя схватывания, состоящего из 10% костного клея и 90% Na_2CO_3, замедляет начало схватывания на 50—55 мин. Оптимальное кол-во замедлителя находится в пределах 1,2—1,3%. Рекомендуется оптимальный состав вяжущего: гипс 72,1%, известь 6,7%, трасс 20% и замедлитель схватывания 1,3%. Я. Матлис

5426. Влияние лигносульфоната кальция на свойства цементных паст. М о л д о в а н (Influenţa lignosulfonatului de calciu asupra proprietăţilor pastelor de ciment. M o l d o v a n V.), Hidrotehnica, 1957, 2, № 1, 4—7 (рум.; рез. русск., нем.)

Изучено влияние лигносульфоната Са (I) на скорость седиментации водн. суспензий, на конечный объем осадка и на схватывание цементных паст нормальной консистенции. Опыты производились с цементами в чистом виде и с добавками доменного гранулированного шлака. Ко всем цементам добавлялось от 0,05 до 3% I. Скорость седиментации изучалась в градуированных цилиндрах с притертыми пробками емк. 100 *см³*, в которые вводилось 50 *г* вяжущего и 50 *мл* воды. Смесь тщательно перемешивалась в течение 10 мин. и затем подвергалась вакуумированию в течение 5 мин. с помощью водоструйного насоса и устанавливалась в водяную баню с т-рой 20°. При этом определялись величина падения уровня осадка в зависимости от времени, а также конечный объем осадка. Полученные результаты показали, что наличие I во всех случаях увеличивает стабильность водн. суспензии вяжущего и заметно снижает скорость седиментации цементных частиц. Добавка к цементам шлака или трасса во всех случаях увеличивает конечный объем осадка. Добавка небольших кол-в I к суспензиям чистого цемента (до ~1%) увеличивает объем осадка, при больших кол-вах I объем осадка уменьшается. Влияние I на схватывание цементов изменяется в зависимости от минералогич. состава цементов и природы добавки. Небольшие добавки I к чистым цементам уменьшают срок начала схватывания. После явно выраженного минимума, соответствующего содержанию ~ 0,75% I, наблюдается увеличение срока начала схватывания. Для смешанных цементов минимум начала схватывания наблюдается при 0,8—1,5% I, конец схватывания непрерывно растет с увеличением содержания I и при 0,8% I превышает предел, допустимый стандартом. Я. Матлис

5427. Задачи в области исследований цемента. Б о г (Aufgaben auf dem Gebiet der Zementforschung. B o g u e R. H.), Zement-Kalk-Gips, 1957, 10, № 5, 162—166 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследовательские работы в цементной пром-сти должны развиваться в трех направлениях: 1) изучение соединений, из которых состоит цемент, с применением аналитич. способов и статистич. методов исследования, а также с исследованиями фазового равновесия и термодинамич. процессов; 2) исследование влияния составляющих клинкеров (К) на важнейшие свойства цемента, р-ра и бетона; 3) изучение процесса образования различных фаз в К (начальных, промежуточных и конечных) с применением рентгенографии, электрономикроскопии, а также электронной дифракции. Г. Копелянский

5428. О результатах испытаний портландцемента, проведенных весной 1955 г. на острове Кюсю. Й о с и д а (昭和30年度夏期における九洲所在工場産ボルトラ

ソドセメントの比較試験研究○吉田彌七), セメント技術年報, Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc., 1956, 10, 341—349 (японск.)

5429. **Регулирование текучести шлама. Хрипкова Г. А.,** Научн. тр. Новочеркасский политехн. ин-т, 1957, 38 (52), 127—135

При увеличении влажности шлама (Ш), изготовленного на мелово-глинистом и мергелевом сырье, от 39,5 до 47% предельное напряжение сдвигу уменьшилось приблизительно на 82%. Текучесть шлама (ТШ) изменяется непропорционально приложенной нагрузке. Наличие в воде растворимых солей способствует уменьшению толщины сольватных оболочек и увеличению ТШ. Уменьшение содержания карбонатных компонентов обусловливает уменьшение ТШ. Меловые Ш с частицами $< 0{,}03$ *мм* при конц-ии твердой фазы $> 54\%$ являются структурирующими дисперсными системами. При уменьшении диаметра меловых частиц от 0,003 до 0,005 *мм* ТШ при водосодержании 45% уменьшается на 95%. Изменение дисперсности кварцевых и полевошпатовых компонентов не оказывает влияния на ТШ. Текучесть мергелистого Ш повысилась при увеличении т-ры от 5 до 80° на 30%, а при добавлении 0,5% сульфитно-спиртовой барды (ССБ) — на 13%. При использовании мелово-глинистого сырья, нагреваемого от 5 до 50° и добавлении 0,5% ССБ, ТШ не изменилась, а при нагреве до 80° и добавлении 1% ССБ — уменьшилась на 28%. Поэтому при регулировании ТШ изменением т-ры необходимо учитывать и характер минералогич. состава Ш и наличие добавки разжижителя. Влияние ССБ наиболее эффективно при Ш из грубодисперсного набухающего сырья (мела, известняка, высокоизвестнякового мергеля). Разработан метод установления зависимости между «нормальной текучестью» Ш, его влажностью, тонкостью помола и величиной добавки ССБ. Г. Копелянский

5430. **К вопросу об обжиге высококачественного портландцементного клинкера в автоматической шахтной печи. Бюс** (Über das Brennen von hochwertigem Portlandklinker im automatischen Schachtofen. Bues A.), Zement-Kalk-Gips, 1957, 10, № 5, 187—194 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор условий эксплуатации автоматич. шахтной печи. Г. Копелянский

5431. **Морозостойкость и минералогический состав цементов. Колобов Е. М.,** Докл. Львовск. политехн. ин-та, 1957, 2, № 1, 129—130

Испытана морозостойкость 12 цементов различного минералогич. состава, включая 4 одноминеральных. За критерий морозостойкости принято отношение прочности при изгибе после определенного числа циклов к аналогичной характеристике до начала испытания. Приведены результаты испытаний. М. Степанова

5432. **Добавки к цементу. Томсон** (R/ready mix. Cement types and blends deserve consideration. Thomson Marry F.), Pit and Quarry, 1956, 48, № 9, 219, 222, 261 (англ.)

Замена $^1/_6$ части цемента (Ц) золой-уносом снижает на 10—20% прочность бетона (ПБ) в возрасте 7 дней. Через 28 дней ПБ на смешанном Ц равна или несколько ниже, а через 60 дней несколько выше ПБ на чистом Ц. Снижение т-ры твердения с 21 до 7° снижает ПБ, изготовленных как на чистых, так и на смешанных Ц. Добавка золы уноса повышает, а роман-цемента — понижает морозостойкость бетона. Снижение т-ры твердения на морозостойкость не влияет. Смешанные Ц отличаются меньшим тепловыделением и лучшей сульфатостойкостью, чем чистые Ц. Даны рекомендации по применению различных Ц в дорожном строительстве, массивных и канализационных сооружениях и при зимних работах. В. Довжик

5433. **Обжиг цемента в опытной печи. Ламмерс, Леу, Ватерман, Волфс** (Het branden van cement-klinker op semi-industriële schaal. Lammers S., Leeuw K. L. A. van der, Waterman H. L., Wolfs P. M. J.), Ingenieur (Nederl.), 1957, 69, № 48, Ch 65 — Ch 71 (гол.; рез. англ.)

Описана работа опытной вращающейся печи для обжига клинкера производительностью 7 *кг/час*. К. Герцфельд

5434. **О возможности применения летучей золы от сжигания пылевидного угля для производства строительных материалов. Смит, Эренбург** (Enige mogelijkheden tot verwerking van poederkool-vliegas in bouwmaterialen. Smit G. B., Ehrenburg J. P.), Bouwbedrijf en openbare werken, 1957, 34, № 10, 83—88 (гол.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 22 назв. К. Герцфельд

5435. **Некоторые данные о механической прочности вяжущих веществ сверхтонкого измельчения. Гудевич Л. А., Пороцкий Е. М.,** Сообщ. Сахалинск. комплексн. н.-и. ин-та. АН СССР, 1956, вып. 4, 74—78

При вибропомоле цементов в мельнице М-200 в течение 50 мин. и повышении уд. поверхности с 3040 до 6150 *см²/г* прочность образцов из р-ра пластичной консистнеции на сжатие увеличивается в суточном возрасте в 9 раз и в 28-суточном — на 70%; а прочность образцов из р-ра жесткой консистенции — соответственно вдвое и на 14%. При вибропомоле смеси негашеной извести и котельных шлаков с активностью смеси 19% прочность стандартно изготовленных образцов составляет через 28 суток 134 *кг/см²*, а прочность шлакобетонных образцов с содержанием известково-шлакового вяжущего в 185 *кг/м³* бетона соответствует марке 35. При помоле известково-песчаной смеси с активностью 22,5% до уд. поверхности 7750 *г/см²* прочность на сжатие прессованных образцов состава 1 : 1 (молотая смесь : песок), подвергнутых автоклавной обработке, составила 520 *кг/см²*. Рекомендуется применение вибропомола для восстановления прочности тампонажного цемента, транспортируемого на Сахалин с материка. Г. Копелянский

5436. **Современные транспортные устройства на цементных заводах. Бёймер** (Neue Förderanlagen auf Zementwerken. Beumer B.), Zement-Kalk-Gips, 1957, 10, № 5, 194—196 (нем.; рез. англ., франц.)

5437. **К вопросу получения быстротвердеющих гидравлических вяжущих на небокситовом сырье. Будников П. П., Захаров Л. А.,** Укр. хим. ж., 1957, 23, № 2, 239—242

Показана возможность получения быстротвердеющих глиноземисто-белитовых цементов на основе анортозита и известняка-травертина при обжиге смеси ~1100°. Характерным свойством полученных цементов является не только быстрота твердения, но благодаря наличию белита неуклонное наращивание прочности, особенно в период 3—6 месяцев. М. Степанова

5438. **Цемент из нефелинового шлама. Почивалов В.,** Строит. материалы, 1957, № 5, 15—16

Приведен опыт работы цементного цеха Волховского алюминиевого завода. М. Степанова

5439. **Некоторые вопросы технологии производства пластичного шлакового цемента. Малиновский** (Wybrane zagadnienia technologii produkcji cementu żużlowego plastycznego. Malinowski Roman), Cement. Wapno. Gips, 1957, 13, № 4, 69—73 (польск.)

Предлагается оценивать активность шлаков, используемых для изготовления шлаковых вяжущих (ШВ), по величине прочности образцов смешанного вяжущего из шлака и активизатора (портланд-цемента). На основе результатов многочисленных опытов установлены 3 класса шлаков по активности в зависи-

мости от дозировки активизатора и прочности ШВ. Подтвердилось положительное действие пропаривания и добавки $CaCl_2$ на свойства бетона из ШВ. Испытание различных активизаторов (гипса, гашеной и негашеной извести, портланд-цемента и их смесей) показало, что в зависимости от их характера и дозировки можно изготовить ШВ с заданными физ. свойствами. На основе ШВ можно получить обычный бетон марок «90», «110» и «120» и шлакобетон марок «70» и «90». Тонкость помола ШВ зависит не только от продолжительности измельчения, но и от кол-ва воды в мельнице. См. также РЖХим, 1957, 20190. Б. Левман

5440. **Местный цемент для строек Татарии. Незимов В. Н.,** Стр-во предприятий нефт. пром-сти, 1957, № 6, 12—13

5441. **Использование бентонита в качестве добавки к цементу. Намэката, Сакауэ (セメント混合材としてのベントナイトについて. 行方文吾, 坂上成永), 農業土木研究,** Horё добоку кэнкю, J. Agric. Engng Soc. Japan, 1956, **24**, № 2, 1—4 (японск.)

В результате проведенных опытов установлено, что добавление бентонита к цементу в кол-ве до 5% улучшает качество последнего. Повышение содержания бентонита ведет к снижению прочности цемента, что объясняется повышенным водосодержанием образцов при постоянной пластичности р-ра. М. Гусев

5442. **Гидравличность основного кремнеземистого цемента. Феррари** (L'idraulicità del cemento silico-basico. Ferrari F.), Cemento, **1956, 53, № 11**, 3—5; № 12, 3—9 (итал.)

Обзор работ по твердению цемента. Рассмотрено влияние добавок ускорителей и замедлителей твердения и сульфата Са. Библ. 89 назв. Начало см. РЖХим, 1956, 72489. И. Смирнова

5443. **Вакуум-бетон. Клаузен** (Vakuumbeton. Clausen H. P.), Beton, 1957, **7**, № 5, 142—145 (нем.)

Описаны свойства и указаны возможные области применения. В. Штейн

5444. **Постоянно совершенствовать методы зимнего бетонирования. Миронов С. А.,** Бетон и железобетон, 1956, № 11, 377—381

Описаны результаты опытов по влиянию замораживания (З) при т-рах до $-150°$ на свойства бетона. Установлено, что прочность бетона в замороженном состоянии с понижением т-ры увеличивается. После оттаивания бетон сохраняет прочность, приобретенную им до З, а затем продолжает твердеть. Прочность бетона после замораживания тем выше, чем позднее он был подвергнут З. Т-ра З на дальнейший рост прочности практич. влияния не оказывает. Для зимних работ желательно использовать высокоактивные быстротвердеющие тонкомолотые цементы. Наряду с использованием «холодного бетона» (особенно с добавками хлористых солей) небходимо широко применять утепление и обогрев конструкций в первую очередь при помощи электропрогрева. В. Довжик

5445. **Различные виды бетона и их прочность. —** (Les différents types de béton et leur résistance. — Bull. ciment, 1957, 25, № 16, 4 p.) (франц.)

По нормам, принятым в Шотландии, различают три вида бетона: обычный, высокопрочный и спец. Они характеризуются маркой при заданном расходе цемента. Предел прочности при сжатии не является единственным показателем для оценки бетона. Необходимо также обращать внимание на пористость, морозостойкость и др. свойства бетона. И. Смирнова

5446. **Бетоны и растворы для защиты от радиации. 1. Сираяма** ∪遮蔽用コンクリートおよびモルタルの性能1白山和久), **建築技術,** Кэнтику гидзюцу, Build. Engng, 1957, № 70, 48—60, 23; № 71, 52—60, 23 (японск.; рез. англ.)

Приведены результаты испытаний, проведенных автором с 1955 г. В качестве вяжущего использовался портланд-цемент с умеренным тепловыделением; в качестве заполнителя — железная руда, барит, борокальцит, колеманит, куски железа, вермикулит и т. д. Измерен свинцовый эквивалент бетона на этих заполнителях. М. Степанова

5447. **Цемент и заполнители для экранов в установках по производству атомной энергии. Дейвис** (Cement and aggregates for shiedling in atomic energy plants. Davis Harold S.), Mining Engng, 1957, 9, № 5, 544—548 (англ.)

Для бетона защитных экранов наиболее пригодными заполнителями являются барит (уд. в. $> 4,2$), магнетит (уд. в. $> 4,4$), лимонит (уд. в. $> 3,4$) и геотит. Очень хорошие результаты дает применение феррофосфора — побочного продукта в произ-ве фосфора. Заполнители должны быть чистыми, прочными и не содержать в-в, отрицательно влияющих на качество бетона. Содержание $BaSO_4$ в барите должно быть $> 90\%$, а железа в лимоните и магнетите соответственно > 55 и 60%. Заполнители для передвижных экранов должны содержать ограниченное кол-во некоторых элементов, которые в нейтронном поле становятся сильно радиоактивными. Для увеличения содержания водорода в бетоне с целью замедления быстрых нейтронов к смеси иногда добавляют гидратированные железные руды. В последнее время разработаны спец. цементы, из которых наиболее перспективным является оксихлорид магния в сочетании с инертным заполнителем, напр. феррофосфором. Приведены данные о содержании связанной воды в различных заполнителях при т-ре до 1200° и о водосодержании различных цементов при т-ре до 107°. Для больших энергетич. установок расход заполнителя составляет 3 *т* на *квт* энергии. И. Смирнова

5448. **Бетон с воздухововлекающими добавками. Кондо, Хидэсима (AEコンクリートに關する 2,3 の實驗的研究。近藤泰夫, 秀島節實), セメント技術年報,** Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc., 1956, 10, 177—182 (японск.)

5449. **О выборе режима пропаривания при изготовлении защитных плит-оболочек. Попов Н. А., Невский В. А., Домокеев А. Г.,** Сб. Моск. инж.-строит. ин-т, 1957, № 15, 117—127

В результате проведенных опытов авторы пришли к выводу, что пропаренные плиты-оболочки имеют пониженное качество. Э. Эршлер

5450. **Вибрирование бетона в гидротехнических сооружениях. Поспишил** (Vibrace betonu vodních staveb. Pospíšil Oldřich), Inžen. stavby, 1957, 5, № 4, 189—196 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Рассмотрено влияние условий обработки бетонной смеси вибраторами на качество бетона. Е. Стефановский

5451. **Рассеивание прочностных показателей при монолитном бетонировании. Вигель** (Massenbeton und Streuungen. Wiegel R.), Allgem. Bau-Ztg, 1957, **12**, **№ 548, 2—6 (нем.)**

Рассеивание прочностных показателей при испытании бетона (Б) достигает ±10—14%. Величина рассеивания зависит от ряда факторов и в очень многом от способа приготовления бетонной смеси (БС). Указывается, что напр. при пневматич. подаче цемента происходит его значительное насыщение воздухом, в связи с чем при обычно принятой длительности приготовления БС понижается плотность бетона и его прочность (ПБ). При использовании гидравлич. добавок весьма затрудняется получение БС равномерной структуры и равномерной клеящей способности и наряду с этим наблюдается значительное налипание растворной смеси на стенку мешалки. Часть воды

затворения адсорбируется на поверхности крупных заполнителей, часть поглощается песком и вяжущим. Неравномерное распределение в БС воды и цемента способствует развитию внутренних напряжений (усадочных, термич.), которые обусловливают наличие значительного рассеивания прочностных показателей. Увлажненные поверхности зерен заполнителей удерживают на себе некоторое кол-во цементных зерен, не участвующих в образовании цементного клея. Этот дефект может быть устранен применением трехступенчатого приготовления БС: сухое смешение цемента и песка, смешение цементно-песчаной смеси с водой затворения и последующее смешение с крупным заполнителем. Указывается, что повышение ПБ на сжатие к 7—12-суточному возрасту составляет 9—10%, а повышение ПБ на растяжение к 28-суточному возрасту при В/Ц = 0,5 17% и В/Ц = 0,45 31%; при трехступенчатом смешении достигается также значительное уменьшение поверхностных напряжений. Однако этот способ применим только для чисто клинкерных цементов, не содержащих гидравлич. или хим. добавок. Весьма целесообразно внедрение бетономешалок принудительного смешения, при которых не только достигается большая равномерность смешения, но и обеспечивается уменьшение водопотребности БС приблизительно на 15% и возможность уменьшения длительности вибрирования. Указывается, что ранее отмеченные дефекты приготовления БС в мешалках свободного падения не могут быть устранены увеличением длительности смешения, что в ряде случаев, в результате явлений комкования и расслаивания, вызывает уменьшение ПБ. Г. Копелянский

5452. Бетонные камни для мостовых. Штейнхаге (Beton-Pflastersteine. Die vorgefertigte Betonstraße. Steinhage Gerhard), Betonstein-Ztg, 1957, 23, № 5, 324—326 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматриваются технология произ-ва и укладки шестиугольных бетонных камней для мощения дорог. Е. Штейн

5453. О плотности бетона. Ротфукс (Über die Dichtigkeit des Betons. Rothfuchs D.), Bauwirtschaft, 1957, 11, № 19, 557—560 (нем.)

Рассмотрено влияние дозировок воды и цемента, а также зернового состава заполнителей и степени уплотнения смеси на изготовление плотного бетона (Б). Приведены таблицы для подбора состава Б и даны общие указания по изготовлению таких Б. М. Маянц

5454. Особенности применения мелких песков в гидротехническом бетоне. Домокеев А. Г., Невский В. А., Домокеева А. И., Сб. Моск. инж.-строит. ин-т, 1957, № 15, 103—115

Рекомендуется подбор состава бетона на мелкозернистом песке производить лишь по показателю удобоукладываемости, полученному в условиях виброуплотнения. Отмечается, что введение поверхностноактивных добавок, особенно гидрофобизирующих, значительно повышает удобоукладываемость бетонов на мелкозернистых песках. Э. Эршлер

5455. Дозировка заполнителей для бетона. Козак (Sand- und Kieslieferung — raum- oder gewichtsmäßig? Kosack Walter), Bauwirtschaft, 1957, B11, № 18, 530—532 (нем.)

Ввиду значительного колебания объемного веса сырых и влажных заполнителей для бетона целесообразно дозировать их по весу. Дозировка воды должна назначаться с учетом влажности материалов. Приведены описания некоторых конструкций весовых дозаторов и приборов для определения влажности материалов. М. Маянц

5456. Опоки Донбасса — заполнитель бетона. Орловская С., Строит. материалы, 1957, № 5, 14

Легкие бетоны с заполнителями из опоковидных пород пригодны для изготовления наружных стеновых конструкций, а также для теплоизоляции. Приведен оптимальный гранулометрический состав заполнителей для бетонов пористой структуры. М. С.

5457. Состав асфальтобетонов. Хагеман (Samenstellen van asfaltmengsels. Hageman J. H.), Polytechn. tijdschr., 1957, B12, № 17-18, 298—303. Discuss. 303—305 (гол.)

Обзорный доклад о методах расчета состава. К. Г.

5458. Новые возможности применения битумных эмульсий. Бюжон (Évolution des émulsions de bitume. Nouvelles possibilités d'emploi. Bugeon Roger), Rev. gén. routes et aérodr., 1957, 27, № 30[...], 79—82 (франц.)

Область применения битумных эмульсий в дорожном строительстве может быть расширена в связи с появлением активированных эмульсий (катионных и анионных), которые дают возможность улучшить сцепление вяжущего с заполнителем. И. Смирнова

5459. Об исследовании влияния химических добавок на сцепление битума с каменными материалами. Амброс Р. А., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1956, А, № 69, 1—17

См. РЖХим, 1957, 48778

5460. К вопросу устройства улучшенных грунтовых дорог на лёссовых породах Ростовской области методом гидрофобизации. Кейльман В. А., Тр. Ростовск. н/Д инж.-строит. ин-та, 1957, вып. 7, 61—72

Обработка лёссового земляного полотна водн. р-ром мылонафта в смеси с порошком известняка придает покрытию гидрофобные свойства. М. Маянц

5461. Уплотнение грунтов битуминозными связующими веществами. Темме (Die Bodenverfestigung mit bituminösen Bindemitteln. Temme), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1957, 8, № 5, 164—170 (нем.)

Отмечается целесообразность использования отходов произ-ва щебня для стабилизации грунтовых смесей. Добавка битуминозных в-в улучшает свойства грунтов, в особенности глинистых. Н. Гаврилова

5462. Стабилизация грунта с помощью цемента. Пельтье (La stabilisation des sols au ciment. Peltier R.), Rev. gén. routes et aérodr., 1957, 27, № 304, 37—44, 47—54, 57—60 (франц.)

Даны теоретич. основы процесса стабилизации грунтов с помощью цемента и указаны требования к грунтам (гранулометрия, пластичность, содержание органич. в-в и сульфатов). Рассмотрены свойства цементогрунтовых смесей, требования к цементу и оборудование, применяемое при строительстве цементогрунтовых дорожных оснований, способ улучшения свойств грунтов введением 3—6% цемента с целью стабилизации. И. Смирнова

5463. Башни тушения кокса из литых шлаковых камней. Тамарин М. Д., Целуйко М. К., Бюл. строит. техники, 1956, № 11, 23—25

Изложены результаты промышленного испытания в башнях тушения кокса литых камней из расплавленных доменных шлаков. Об. в. камня 2,5 г/см³, $\sigma_{сж.} \sim 700$ *кг/см²*. А. Леонов

5464 К. Пески для бетонов. Гордон С. С. М., Промстройиздат, 1957, 120 стр., илл., 4 р. 15 к.

5465 Д. Установление оптимальных составов шлаков и условий доменной плавки глиноземисто-цементных клинкеров. Сокольский А. Д. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. политехн. ин-т, Свердловск, 1957

5466 Д. Автоклавный пенобетон на некоторых отходах промышленности, содержащий двухкальциевый

силикат. **Сатин М. С.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. инж.-строит. ин-т, Л., 1957

5467 Д. **Асбесто-смоляные плитки для полов (исследования). Беженуца Л. П.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Киевск. инж.-строит. ин-т, Киев, 1957

5468 П. **Изготовление легких теплоизоляционных материалов. Отома** (輕量保温材の製造法.馬峻晉) 日本アスベスト株式會社 [Нихон Асубэсуто Кабусики Кайся]. Японск. пат. 7338, 12.10.55

Через водн. суспензию $Mg(OH)_2$ при низкой т-ре (12—14°) пропускают CO_2 и получают $MgCO_3 \cdot 5H_2O$, который нагревают до т-ры 40—80° и получают $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. Последний смешивают с волокнистым материалом, вторично подогревают и получают $MgCO_3$, формуют, полученные блоки высушивают при 200°.

5469 П. **Производство штукатурного гипса высокой прочности. Нагаи, Сэкитани** (高强度燒石膏製造法○永井彰一郎，關谷道雄)， Японск. пат. 4213, 22.06.55

300 ч. природного кристаллич. гипса, измельченного до 300 меш, смешивают с 450 ч. 5%-ного водн. р-ра $Al(NO_3)_3$. Смесь помещают в герметически закрытый сосуд и подогревают до 123°, осторожно перемешивая. Примерно через 1 час т-ру понижают до 100°, затем до 90°. Когда т-ра р-ра понизится до 90°, р-р фильтруют и отделяют гипс. После фильтрации гипс тщательно промывают чистой водой, предварительно подогретой до 95°, затем в течение нескольких часов просушивают при той же т-ре 95°. Физ. свойства полученного штукатурного гипса, измельченного до 100 меш, следующие: водопоглощение 90%, форма кристаллов пластинчатая, водо-гипсовое отношение 0,40, начало схватывания 5,5 мин., конец схватывания 24—25 мин., прочность на растяжение по истечении 3 час. 18,2 *кг/см*², прочность на сжатие сухого гипса 385 *кг/см*². М. Гусев

5470 П. **Способ получения водорастворимого связующего. Мурен** (Förfaringssätt för beredning av vattenlösliga bindemedelskompositioner och enligt sättet framställd komposition. Morén R. E.) [MO och Domsjö AB]. Шведск. пат. 155354, 24.07.56

На поверхность частиц носителя, напр. песка, глины, бентонита, каолина, древесной муки и др., наносят слой нерастворимого в воде пластика, синтетич. или натурального каучука, искусств. или естественной смолы в виде дисперсий; такой связующий состав (СС) можно комбинировать с известными водорастворимыми связующими и к СС добавить ингибитор коррозии металлов, поверхностноактивное в-во или водорастворимую модификацию отвержденной смолы. Пример. 50 ч. песка смешивают с 20 ч. 50%-ной водн. дисперсии полиметилакрилата и добавляют 40 ч. карбоксиметилцеллюлозы в порошке. Высушенный СС применяют как крепитель литейных стержней. К. Герцфельд

5471 П. **Вращающаяся печь для непрерывного обжига вермикулита и обсидиана. Накано** (蛭石又は黒曜石等の様な燒成により輕量となるものの連續燒成裝置.中野實作). Японск. пат. 8473, 21.11.55

Патентуется горизонтальная цилиндрич. с большим числом оборотов вращающаяся печь для обжига вермикулита и обсидиана, в которой обеспечивается большая поверхность соприкосновения газа с обжигаемым материалом. Полученный материал размалывается и добавляется к цементу. М. Гусев

5472 П. **Средство для снятия металлической опалубки. Даймлер** (Entschalungsmittel für metallische Schalungen. Daimler Karl) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 930980, 28.07.55

Состав, облегчающий снятие с бетонных сооружений металлич. опалубки, содержит водн. конц. р-р $ZnCO_3$, $NaNO_2$ и аммиак. Видоизмененный состав содержит, помимо указанных компонентов, смачивающую добавку и соль лигнинсульфоновой к-ты. Е. Зарецкий

5473 П. **Способ получения искусственного камня из глины без обжига** (Sätt att utan bränning framställa konststen av lera) [A. Leht]. Шведск. пат. 155398, 24.07.56

Способ получения из глины искусств. камня отличается тем, что смесь тонкомолотой высушенной при 300° глины, р-ра $MgSiF_6$ или $MgSiF_6 \cdot NH_4Al(SO_4)_2$, NaCl или $CaCl_2$, наполнителя (песка), цемента или извести прессуют в кирпич под высоким давлением и дают отвердеть. Пример. 75 ч. тонкомолотой обезвоженной при 300—400° глины смешивают с 15 ч. 10%-ного NaCl и 10 ч. 5%-ного $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$; к этой смеси добавляют 10 ч. песка, 10 ч. цемента и 5 ч. извести. Смесь прессуют под давл. 100 *кг/см*² и дают твердеть 24 часа. К. Герцфельд

См. также: Нейтронографич. изучение гидрата окиси Са 3651. Тепловыделение цемента 4045. Автоматизация вращающихся печей 4943. Коррозия бетона 4988. Защита бетонных конструкций 4989. Коррозия металлич. деталей железобетон. сооружений 4990. Бетонные трубы, армированные стекловолокном 6390

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Редактор *В. Г. Фастовский*

5474. **Схема низкого давления для получения больших количеств газообразного технологического кислорода и вопросы осушки и очистки воздуха от CO_2. Будневич С. С., Кондряков И. К.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1957, 13, 128—134

Предложена схема воздухоразделительной установки (ВУ), основанная на принципе ступенчатой ректификации. Воздух (В) сжимается турбокомпрессором под давл. 5 *ата*, проходит регенераторы и при давл. 4,5 *ата* распределяется по трем направлениям: а) 10% В расширяются в турбодетандере с 4,5 до 1,3 *ата* и поступают для разделения в колонну низкого давления; б) 46% В поступают в трубное пространство конденсатора-испарителя колонны низкого давления, где сжимаются под давл. 4,5 *ата*, отдавая тепло жидкому кислороду, кипящему в межтрубном пространстве, а затем направляется в колонну высокого давления; в) 44% В расширяются во втором турбодетандере с 4,5 *ата* до 2,7 *ата* и поступают в колонну высокого давления; здесь В делится на жидкий азот, используемый для орошения колонны низкого давления, и жидкость с 35% кислорода, которая дросселируется в межтрубное пространство конденсатора колонны высокого давления, испаряется там, вызывая конденсацию азота, и поступает для разделения в колонну низкого давления. Расход энергии на получение 1 *нм*³ 99%-ного кислорода оценивается в 0,463 *квт-ч*, что на ~10% ниже, чем по схеме с колонной двойной ректификации. В ВУ, работающих по схеме с двумя давлениями, предлагается исключить аппаратуру для осушки В высокого давления и очистки его от CO_2. Для этого необходимое кол-во В низкого давления, прошедшего регенераторы, направляется через теплообменник в дожимающий компрессор, откуда через тот же теплообменник возвращается в блок глубокого охлаждения. Незамерзаемость регенераторов обеспечивается отбором части В из промежуточного сечения

и очисткой его в переключающихся силикагелевых адсорберах. Ю. Петровский

5475. Очистка азота. Рейх, Капенекас (Nitrogen purification. Reich Murray, Kapenekas Harry), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 5, 869—873 (англ.)

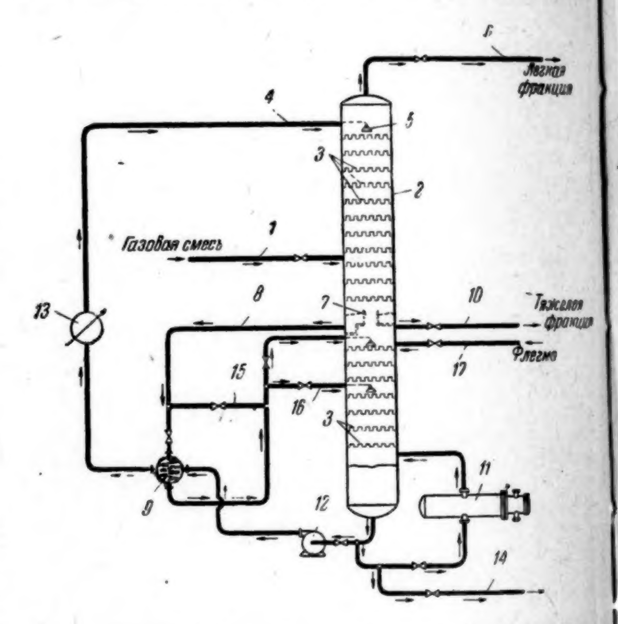
Исследован процесс очистки N_2 от примесей O_2 при барботаже через слой р-ра дитионита натрия (I). Рабочий р-р (РР) приготавливался следующим образом: 7,7%-ный р-р $ZnSO_4$ в воде при миним. перемешивании приливался к 72%-ному р-ру K_3PO_4 в воде, а затем эта смесь добавлялась к 65%-ному водн. р-ру K_3PO_4. В смесь р-ров $ZnSO_4$ и K_3PO_4 постепенно добавлялся I и при этом над р-рами поддерживалась атмосфера, свободная от O_2. После полного растворения I этот р-р переводили, также избегая контакта с O_2, в хранилище РР, где перед этим составлялся 20%-ный р-р Na_3PO_4. Конечный РР содержал на 100 *кг* воды: поглотителя — 7,2 *кг* I, 12,6 *кг* K_3PO_4 и 14,6 *кг* Na_3PO_4, которые являются буфером для поддержания достаточно высокого значения pH, а также 0,77 *кг* $ZnSO_4$, который предупреждает образование в РР растворимых сульфидов. Опыты проводились в лабор. установке, а также на полупромышленном аппарате с абсорбером диам. 200 *мм* и высотой ~4,5 *м* — полом и засыпанном кольцами Рашига диам. 25 *мм*. Найдено, что при высоких конц-иях I (> 5%) из-за чрезмерной вязкости РР над слоем поглотителя образуется туман из мельчайших капель, уносимых газом. Абсорбционная емкость по O_2 более разбавленных р-ров в полой колонне быстро уменьшается с увеличением скорости азота *G* за счет проскока крупных пузырей. В колонне с насадкой резко уменьшается диам. пузырей, увеличивается время их контакта с РР и более эффективная очистка может быть получена при повышенном значении *G*. При работе опытного скруббера за одну кампанию было очищено 1140 $м^3$ технич. азота, содержащего 0,142% O_2, причем РР не заменялся в течение 12 дней, а содержание O_2 в продукте не превышало 0,03%. А. Ровинский

5476. Сосуды для хранения и транспортировки жидкого водорода. Бермингем, Браун, Класс, Шмидт (Vessels for the storage and transport of liquid hydrogen. Birmingham B. W., Brown E. H., Class C. R., Schmidt A. F.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, 58, № 5, 243—253 (англ.)

Хранение и перевозка (в частности, авиатранспортом) больших кол-в жидкого водорода (ЖВ) производится в спец. сосудах с высоковакуумной изоляцией. Материалом служат главным образом Al-сплавы, из которых выполняются внутренний резервуар, экран и связанный с ним резервуар для жидкого азота, а также наружный кожух; коммуникации изготовляются из трубок легированной стали аустенитового класса. Для уменьшения радиационного потока тепла поверхности полируются. Большое внимание уделяется подвеске внутреннего резервуара в кожухе, так как сосуды испытывают сильную вибрацию, резкие ускорения и толчки; применяются спец. опорные конструкции, выполненные из большого числа тонких металлич. пластинок (толщиной 0,05—0,1 *мм*): теплопроводность таких опор, находящихся в вакуумном пространстве, в 50—200 раз меньше, чем для металла, из которого они изготовлены. Соединение элементов из алюминиевых сплавов и легированной стали производится пайкой мягким припоем, причем применяются 4 способа пайки: 1) предварительно алюминиевая поверхность омедняется; 2) используется спец. ультразвуковая аппаратура, удаляющая в процессе пайки окисную пленку на алюминиевой поверхности; 3) осуществляется пайка под давлением; 4) используются переходные медные втулки. Для эвакуации ЖВ из сосуда служит циркуляционная система, включающая диафрагменный компрессор мощностью 0,3 *л. с.*, который засасывает холодные пары водорода, нагревающиеся по пути к компрессору, сжимает их и направляет в нижнюю часть внутреннего резервуара. При заполненном сосуде таким способом в течение 3 мин. давление повышается с атмосферного до 1 *ати*; слив ЖВ производится со скоростью до 2000 *л/час*. Сосуд, вмещающий 440 *л* ЖВ, содержит также 220 *л* жидкого азота; при хранении потери ЖВ составляют 0,56% содержимого в сутки (при вакууме 1 × 10 *мм* рт. ст. и т-ре наружного кожуха 15,5°), расход азота 33,5 *л* в сутки. Модернизированный сосуд емк. 500 *л* ЖВ также содержит 220 *л* жидкого азота, расход которого уменьшен до 15,8 *л/сутки*; потери ЖВ — 0,26% в сутки. Сосуд для хранения 840 *л* ЖВ вмещает 810 *л* жидкого азота, расход которого оценивается в 63,2 *л/сутки*; потери ЖВ — 0,8% в сутки. Приведены конструктивные чертежи сосудов, описаны их детали, а также изложены основы теплового расчета. Ю. Петровский

5477 П. Установка для разделения газовой смеси. Адамс (Means for separating a mixed gaseous feed stream. Adams George F.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2742103, 17.04.56

Установка отличается объединением в одном аппарате процессов абсорбции и отпарки. Пропанбутановая фракция, содержащая C_3, C_4, а также более летучие: H_2, H_2S, C_1, C_2, при т-ре ~ 38° поступает по линии



1 в колонну *2*, по всей высоте которой установлены контактные тарелки *3*. Орошение *2* производится нефтяной фракцией, характеризующейся изменением т-ры кипения в пределах 150 ÷ 200°, которая подается по линии *4* на верх *2* через распределитель *5*. Стекающий по *3* поглотитель растворяет C_3 и C_4, а H_2, H_2S, C_1 и C_2 выводятся из *2* сверху по линии *6*. В средней части *2* расположена спец. перегородка *7*, при помощи которой насыщ. поглотитель отбирается по линии *8* и через теплообменник *9*, где нагревается до 105°, поступает в отпарную секцию *2*, расположенную ниже *7*; в этой секции происходит отпарка C_3 и C_4 из поглотителя по мере стекания его вниз по колонне. Газообразные C_3 и C_4 выводятся по линии *10*. К нижней

части 2 присоединен испаритель *11*, обогреваемый водяным паром: через *11* рециркулирует часть поглотителя, который нагревается до 320°. Основное кол-во поглотителя насосом *12* через теплообменник *9* и холодильник *13*, а затем по линии *4* подается на верх *2* при т-ре 38°. Линия *14* служит для вывода поглотителя из *2*; байпасная линия *15* позволяет регулировать температурный режим отпарной секции *2*. В некоторых случаях целесообразна дополнительная ректификация поглотителя; для этого он вводится в отпарную секцию ниже обычного по линии *16*, а флегма подается на верхнюю тарелку этой секции по линии *17*. Ю. Петровский

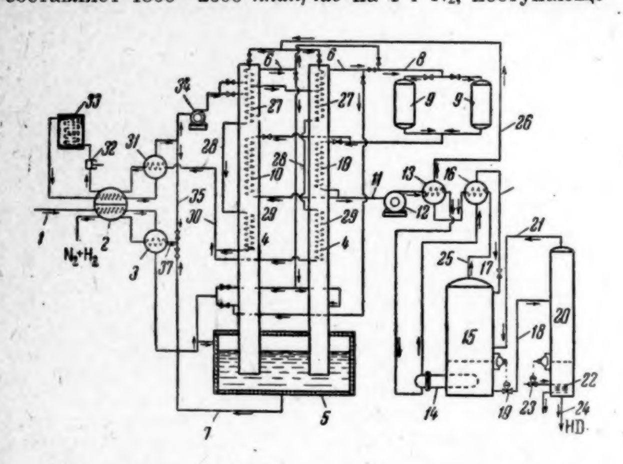
5478 П. Разделение газов. Джонс (Separation of gases. Jones Evan A.) [Vniversal Oil Products Co.]. Пат. США 2734592, 14.02.56

Запатентован аппарат для разделения газовых смесей диффузионным методом, который представляет собой закрытую цилиндрич. камеру *1* с входным штуцером *2*, соединенным с внутренней пористой трубой *3*, проходящей по всей длине камеры и заканчивающейся штуцером *4*, через который выводятся тяжелые газовые фракции, не успевшие продиффундировать сквозь стенки *3*. Концентрично *3* расположена цилиндрич. перегородка *5*, также из газопроницаемого материала (неглазурованного фарфора, пористой стали и т. п.), которая вместе с верхней перегородкой *6* делит внутреннее пространство аппарата на секции: центральную *7* с находящимися в ней пористыми трубками *9*; периферийную *8* с такими же трубками *12* и верхнюю *10*. Газы, прошедшие первую ступень сепарации (трубу *3*), разделяются газопроницаемыми поверхностями *5*, *9* и *12*. Более тяжелые фракции отводятся снизу через трубы *11* и *13*; более легкие — через отвод *14* или через трубу *15*. Из газовой смеси может быть отобрано до 5 фракций. Для повышения конц-ии фракций часть газа из выходной линии *14* по патрубку *16* компрессором *17* по трубе *18* возвращается в распределительное пространство *10* и вновь диффундирует через *9* и *12*. Ю. Скорецкий

5479 П. Фракционирование газов. Хакмут (Fractionation of gases. Hachmuth Karl H.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2760352, 28.08.56

Патентуется технологич. схема установки для извлечения гидрида дейтерия (HD) из азото-водородной смеси ($N_2 + H_2$), предназначенной для синтеза аммиака, отличающаяся применением глубокого охлаждения и фракционирования при низких т-рах. Поступающая по линии *1* смесь содержит N_2 и H_2 в весовом соотношении 4,64 : 1 и находится под давл. 36 *ата* и при т-ре ~27°, общее кол-во $N_2 + H_2$ составляет 17 *т/час*. В теплообменнике *2* $N_2 + H_2$ охлаждается до т-ры 91,8° K, а в теплообменнике *3* — до т-ры 70° K, после чего поступает в один из переключающихся аппаратов *4*, которые со временем забиваются твердым N_2 и потому должны переключаться. Нижняя часть *4* размещена в резервуаре *5* и погружена в жидкий N_2, образуя гидравлич. затвор. Сверху из *4* по линиям *6* выходит относительно чистый H_2, содержащий примеси N_2, а из *5* выводится по линии *7* жидкий N_2 при т-ре 70° K и давл. 24,5 *ата* в кол-ве ~14 *т/час*, причем в нем содержатся ~38 *кг* H_2. Вышедший из *4* сверху H_2 по линиям *6* и *8* поступает в один из переключающихся угольных адсорберов *9*, где освобождается от примесей N_2, а затем направляется в теплообменник *10*, расположенный в *4*: здесь происходит его нагревание до т-ры 53° K, после чего H_2 под давл. 24,5 *ата* по линии *11* поступает в турбодетандер *12*, где давление H_2 понижается до 4,5 *ата*, а т-ра до 31° K. Далее H_2 охлаждается до т-ры 28° K в теплообменнике *13* и попадает в конденсатор-испаритель *14* фракционирующего аппарата *15*, где происходит сжижение H_2. Из *14* жидкий H_2 направляется в теплообменник *16*, где т-ра его понижается до 25° K, а затем через вентиль *17* дросселирует в верхнюю часть *15*, поступая туда при т-ре 21,7° K. В *15* происходит фракционирование жидкого H_2 с получением в нижней части *15* жидкости с содержанием ~4% HD, имеющей т-ру 25,1° K. Эта жидкость по линии *18* через автоматич. вентиль *19*, поддерживающий постоянный уровень жидкости в *15*, переводится во второй фракционирующий аппарат *20*, где происходит дальнейшее концентрирование HD. Верхний продукт из *20* по линии *21* возвращается в *15* для уменьшения потерь HD. В нижней части *20* расположен нагреватель *22*: кол-во поступающего в него теплоносителя регулируется автоматич. вентилем *23* в зависимости от уровня жидкости в *20*. Нижний продукт аппарата *20* содержит ~50 мол.% HD и выводится по линии *24* в кол-ве, эквивалентном 5 *нм³/час* HD. В *15* число теоретич. контактных тарелок равно 50 шт., а в *20* оно равно 35 шт. Газообразный H_2, из которого извлечен HD, выводится из *15* по линии *25*

при т-ре 21,7° K и поступает **в *16***, где нагревается до т-ры 25° K, а затем проходит *13* и направляется по линии *26* в дефлегматор *27*. Тепловая нагрузка *13* и *16* составляет 1500—2000 *ккал/час* на 1 *т* N_2, поступающе-



го через *1*. В *27* происходит нагревание H_2 с 41° до 44,5° K, после чего H_2 по линии *28* попадает в теплообменник *29*, где нагревается до т-ры 65° K. Теплообменники *10*, *27* и *29* выполняют роль фракционирующих конденсаторов и служат для возможно более полного удаления N_2; их тепловые нагрузки составляют соответственно 11 400, 7600 и 10 100 *ккал/час* на 1 *т* N_2, поступающего через *1*. Поток H_2 из *29* по линии *30* поступает в теплообменник *31*, где нагревается до т-ры 86,2° K; тепловая нагрузка *31* составляет 10 000 *ккал/час* на 1 *т* N_2. Затем в теплообменнике *2* происходит нагревание H_2 до т-ры ~ 16°, и под давл. 1,05 *ата* газ поступает в компрессор *32*, где сжимается до давл. 23 *ата*, охлаждается до т-ры ~ 27° в водяном холодильнике *33* и вновь охлаждается в *2* до т-ры 91,8° K, после чего возвращается в *31*, где охлаждается до т-ры 73,5° K. Часть H_2 из *31* поступает в турбодетандер *34*, где расширяется до давл. 1,4 *ата*, и при т-ре 35° K направляется в *27*, улучшая условия выделения N_2; остальное кол-во H_2 из *31* по линии *35* через дроссельный вентиль *36* присоединяется к потоку жидкого N_2, идущему из *5*. Газо-жидкостная смесь ($H_2 + N_2$) по линии *37* поступает в *3* под давл. 19,2 *ата* и при т-ре 67,1° K, а выводится при т-ре 89,4° K; тепловая нагрузка *3* составляет 43 200 *ккал/час* на 1 *т* N_2; дальнейшее нагревание смеси $H_2 + N_2$ до т-ры 16° осуществляется в *2*, тепловая нагрузка которого равна 432 000 *ккал/час* на 1 *т* N_2. Целесообразно исходную смесь подвергнуть предварительной осушке и очистке от CO_2, CO, CH_4; небольшие примеси He и Ne не нарушают процесса. Установка обеспечивает извлечение 35% дейтерия, содержащегося в поступающем водороде.

Ю. Петровский

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 5480—6807 № 2 25 января 1958 г.

IV

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 3)

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *С. З. Тайц, Б. П. Фабричный*

5480. **Химические продукты из акролеина. Баллард С. А., Финч Г. де В., Гейер Б. П., Херн (в подл. Хирн. Г. В.), Смит К. В., Уэтстон Р. Р.** (Ballard, Finch, Geyer, Hearne, Smith, Whetstone) В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 5. М., Гостоптехиздат, 1956, 181—196

Обзор важнейших р-ций акролеина, изучавшихся с целью расширения областей его применения. Рассмотрены р-ции присоединения по двойной связи (хлорирование, гидрирование, присоединение HCl, воды, спиртов, меркаптанов, органич. к-т, $NaHSO_3$ и в-в, содержащих активную связь С—Н), р-ции карбонильной группы (гидрирование и восстановление, окисление, дисмутация в аллилакрилат, присоединение ангидридов к-т и кетена, р-ции с HCN, NH_3, аминами и иминами), р-ции по Дильсу — Альдеру (термич. димеризация и р-ции димеров, присоединение этиленовых соединений, р-ции образующихся 3,4-дигидро-2Н-пиранов, р-ции с диенами). Приведены некоторые физ. константы чистого акролеина. Библ. 75 назв. О. Чернцов

5481. **Продукты химической переработки ацетона. Шервуд** (Chemische Weiterverarbeitung von Aceton. Sherwood Peter W.), Erdöl und Kohle, 1955, 8, № 12, 884—888 (нем.)

Обзор промышленных методов переработки ацетона с целью получения диацетонового спирта и его производных (окись мезитила, метилизобутилкетон, метилизобутилкарбинол), изофорона, мезитилена, уксусной к-ты, ацетонциангидрина, бисфенола А (4,4'-изопропилидендифенол). Характеризуется область применения перечисленных продуктов. Библ. 19 назв. Б. Энглин

5482. **Пути научных исследований и закономерности получения мономеров для синтетических каучуков. Баландин А. А.** В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 625—631

Основными путями являются исследования по теории и кинетике процессов переработки нефтяных газов в полупродукты для СК. В технологии особенно перспективно применение пылевидных катализаторов. Дается обзор работ лаборатории автора по каталитич. дегидрогенизации бутана в бутилен, бутилена в бутадиен и этилбензола в стирол. И. Туторский

5483. **Основные пути химической переработки метана. Тревиссой, Маццеи** (Sui principali usi chimici del metano. Trevissoi C., Mazzei I.), Metano, 1956, 10, № 5, 239—252 (итал.)

Обзор работ по окислению метана под высокими давлениями и по хлорированию метана. Библ. 26 назв. См. также РЖХим, 1957, 42181. К. З.

5484. **Исследования в области хлорирования газообразных парафиновых углеводородов и некоторых превращений алкилхлоридов. Топчиев А. В., Кренцель Б. А.**, В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 5. М., Гостоптехиздат, 1956, 123—141

Доклад, излагающий некоторые результаты исследований авторов в области хлорирования бутана и пропана, имеющие общее значение при рассмотрении процессов хлорирования парафиновых углеводородов и их реализации в промышленных условиях. О. Чернцов

5485. **Получение синтетического глицерина. Сергеев П. Г., Виноградов А. А., Букреева Л. М.**, Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 3, 281—286

Обзор. Библ. 51 назв. Г. Фрид

5486. **Синтетический глицерин. Мартрер** (La glycérine de synthèse. Martraire M.), Alcool et dérivés, 1957, № 64, 5—6 (франц.)

Дана характеристика основных этапов промышленного синтеза глицерина (I): 1) пропилен → дихлорпропилен → хлористый аллил → дихлоргидрин → I; 2) пропилен → хлористый аллил → аллиловый спирт → монохлоргидрин → I; 3) акролеин (окисление H_2O_2) → глицериновый альдегид → I; новые патенты: 4) обработка аллилового спирта НСООН и H_2O_2 → формиат I → I; 5) обработка водн. акролеина четырехокисью осмия и H_2O_2 → гидрогенизация → I. Приведены методы получения акролеина. Е. Смольянинова

5487. **Непрерывный способ производства изопропилнитрата. Дессень** (Procédé de fabrication du nitrate d'isopropyle en continu. Desseigne Gérard), Mém. poudres, 1955, 37, 97—110 (франц.)

В р-цию вводят 61%-ную HNO_3 и 95%-ный *изо*-C_3H_7OH (I), насыщ. мочевиной (II) в среде кипящей 50%-ной HNO_3 в реакторе из нержавеющей стали типа Virgo IIDSS (Шнейдер Крезо). Оба реагента поступают одновременно в нитратор нагретыми до 30°, причем спирт стекает по поверхности кипящей реакционной смеси, а к-та вводится через трубку на 2 *см* ниже поверхности реакционной смеси. Объем последней в нитраторе поддерживается на постоянном уровне путем непрерывного удаления избытка оста-

точной к-ты ~150 *г/час* при поступлении за этот срок 1 моля спирта и 2 молей к-ты) через низ нитратора и отгонки *изо*-$C_3H_7NO_3$ **(III)**, реакционной воды и части **I**, который отделяют от **III** противоточной промывкой 1%-ным водн. Na_2CO_3. Перемешивание реакционной смеси осуществляют с помощью сжатого воздуха, который к тому же облегчает удаление нестойких летучих в-в. Опытами с нитратором полезной емк. 500 *мл* (600 *г* остаточной к-ты) установлены следующие оптимальные условия проведения р-ции: мол. соотношение поступающих в нитратор HNO_3 (40° Bé) : **I** ≅ 2 при дебите **I** 120 *г/час*; дебит воздуха ~50 *л/час*, конц-ия **II** в нитрационной среде 4 вес. %. В этих условиях конверсия **I** составляет 80,5%, выход **III** 90,5% от израсходованного **I**, производительность нитратора 170 *г/час* **III**. При более высоком дебите **I** (180 *г/час*) производительность нитратора повышается (190 *г/час*), но выход **III** понижается до 76%; при более высоком дебите воздуха понижаются и конверсия **I**, и выход **III**, и производительность нитратора. Оптимальную конц-ию **II** поддерживают непрерывным введением в реакционную среду [600 *г* остаточной к-ты, состоящей из 50 вес. % HNO_3 (4,76 моля), 46 вес. % воды (276 *мл*) и 4 вес. % **II** (24 *г*)] в указанных условиях соотношения и дебита реагентов (нагретых до 30° во избежание кристаллизации **II**). 61%-ной HNO_3, свободной от нитрозных газов и содержащей 1 вес. % **II**, и 95%-ного **I**, содержащего в р-ре 6,25 вес. % **II** и получаемого смешением 1000 *г* безводн. **I** с горячим р-ром 70 *г* **II** в 50 *мл* воды. Приведены схема и описание лабор. установки и материальный баланс синтеза **III**, согласно которому на образование 100 *кг* **III** расходуется 252 *кг* 61%-ной HNO_3 (без учета остаточной к-ты), 63 *кг* безводн. **I** (или 74 *кг* при отсутствии рекуперации непрореагировавшего спирта) и 7,7 *кг* **II**. Рекуперация остаточной к-ты (концентрированием) дает 144 *кг* 61%-ной HNO_3, что снижает расход ее до 108 *кг* на 100 *кг* **III**.

Я. Кантор

5488. **Теоретическое и опытное исследование неполного окисления метана кислородом. Падовани С., Сальви Г., Фиумара А.** (Padovani, Salvi, Fiumara). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 5. М. Гостоптехиздат, 1956, 91—108

Лабораторное изучение кинетики каталитич. окисления CH_4 показало, что даже при окислении CH_4 воздухом в кол-ве, близком к стехиометрич. для получения CO и H_2, в присутствии обычных Ni-катализаторов образуются продукты полного сгорания, при этом р-ция проходит через промежуточные стадии и связана с весьма высокими местными перегревами. Вслед за экзотермич. ступенью следует эндотермич. взаимодействие продуктов полного сгорания с избыточным CH_4 до установления соответствующего равновесия.

Б. Энглин

5489. **Окисление полиэтиленгликолей и их монометиловых эфиров азотной кислотой. Иринг, Джэксон, Аш, Аоки** (Nitric acid oxidation of polyethylene glycols and their monomethyl ethers. Earing Mason, Jackson Donald R., Ash Arthur, Aoki Kenneth), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 9, Part 1, 1467—1468 (англ.)

Окислением HNO_3 полиэтиленгликолей **(I)** и их монометиловых эфиров получают соответствующие ди- и монокарбоновые к-ты. В загруженную HNO_3 вводят NO_2 до отчетливой оранжевой окраски, нагревают при размешивании до 45° и в течение 5 мин. со скоростью, обеспечивающей энергичное течение р-ции, при 45—50° по каплям приливают ~20 *мл* **I**; при окислении выделяются окислы N. Наиболее важным фактором р-ции является т-ра, которая не должна превышать 70° во избежание разрушения гликольной цепи; на каждую присутствующую гидроксильную группу должно применяться ⩾3 молей HNO_3. Эфиры полученных карбоновых к-т с высшими алифатич. спиртами обладают заметными поверхностноактивными свойствами, напр., моноэфир продукта окисления **I** (мол. в. 200) с технич. лауриловым спиртом понижает поверхностное натяжение воды и способствует образованию очень стойких эмульсий керосина с водой.

В. Уфимцев

5490. **Получение гуанидина из мочевины, хлористого аммония, сульфата алюминия и аммиака под давлением. Буавен** (The preparation of guanidine from urea, ammonium chloride, aluminum sulphate, and ammonia under pressure. Bovin Jean L.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 10, 1467—1472 (англ.)

Разработан синтез гуанидина **(I)** из $(NH_2)_2CO$ **(II)**, NH_4Cl **(III)** и $Al_2(SO_4)_3$ **(IV)** под давлением NH_3 **(V)** применительно к технологич. процессу. Смесь компонентов нагревают под давлением при 300°, кипячением реакционной массы с водн. **V** осаждают $Al(OH)_3$ **(VI)**, фильтрат упаривают досуха, остаток обрабатывают жидким **V** и отфильтровывают $(NH_4)_2SO_4$ **(VII)**. Испаряют **V**, насыщ. водн. р-р сырого **I** обрабатывают эквивалентным кол-вом NH_4NO_3, отделяют нитрат **I**, остаток упаривают досуха и нагревают до 250°; получают **III**, который может быть использован в следующем цикле. Выделенные **VII** и **VI** нагревают до 350°, причем регенерируются **IV** и **V**. Повышение конц-ии **IV** (от 0,0166 до 0,05 моля на 0,1 моля **II** и 0,1 моля **III**; 70 *ат*, 30 мин.) повышает выход **I**; оптимальная т-ра 300° (при более высокой т-ре в значительных кол-вах образуется меламин). Оптимальная конц-ия **II** 0,1 моля на 0,1 моля **III** и 0,05 моля **IV**; с увеличением времени нагревания (от 30 до 120 мин.) смеси 0,1 моля **II**, 0,1 моля **III**, 0,033 моля **IV** при 70 *ат* выход **I** возрастает (79% при 300° за 30 мин.), то же — с увеличением давления при 300° (72% при 140 *ат* и 68% при 70 *ат* за 30 мин.).

О. Охлобыстин

5491. **Алкилсульфонаты. Матяш** (Alkylsulfonany. Mat'aš Michal), Chem. průmysl., 1955, 5, № 12, 505—507 (словац.)

Краткий обзор. Даны общие сведения об алкилсульфонатах **(I)**, — поверхностноактивных в-вах с общей ф-лой $R_1R_2CHSO_3Na$, об их свойствах, получении и применении. Для получения **I** через сульфохлориды применяют очищ. нефтяные фракции с т. кип. 250—330°. Библ. 10 назв.

З. Бобырь

5492. **Получение галоидалкилбензолов и превращение их в галоидстиролы. Мамедалиев Ю. Г., Велиев Ш. В.** В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс, 5. М., Гостоптехиздат, 1956, 142—148

Описаны результаты исследования р-ций алкилирования галоидбензолов олефинами в присутствии H_2SO_4 или алюмосиликатов и дегидрирования галоидалкилбензолов над окисными катализаторами. В качестве алкилирующих агентов применялась пропилен-пропановая фракция газов пиролиза, содержавшая 76,9% пропилена, бутилен и этилен.

О. Черницов

5493. **Электролитическое восстановление фталевой кислоты. Кондит** (Electrolytic reduction of phthalic acid. Condit Paul C.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 8, 1252—1257 (англ.)

Описаны высокопроизводительные электролитич. ванны периодич. и непрерывного действия с Hg-катодом для восстановления фталевой к-ты **(I)** в циклогексадиен-3,5-дикарбоновую-1,2 к-ту (главным образом *транс*-изомер). Анодом служит свернутый в трубку листовой свинец, католитом — 5%-ная H_2SO_4, являющаяся хорошим р-рителем для **I**, конц-ия которой поддерживается на уровне 4,48% (40 *г* фталевого ангидрида на 1 *л* разб. H_2SO_4), а анолитом — также

5%-ная H_2SO_4, конц-ия которой в ходе процесса постепенно повышается вследствие миграции SO_4-ионов из католита; т-ра ванны 85°. Приведены данные о преимуществах описываемых ванн перед ванной с Pb-катодом, а также результаты применения ванны непрерывного действия для восстановления глюкозы (продукты р-ции — сорбит и маннит), малеинового ангидрида (в янтарную к-ту), пиридина (в пиперидин), кофеина (в дезоксикофеин), *n*-нитроанилина (в *n*-фенилендиамин), и бензойной к-ты (отрицательные результаты). Я. Кантор

5494. Основные задачи в области разработки реакции алкилирования. Паушкин Я. М. В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 381—384

После краткого перечисления освоенных пром-стью способов алкилирования ароматич. углеводородов и изопарафинов (изобутана) олефинами и использования получаемых продуктов для получения моторных топлив, в качестве сырья для хим. пром-сти, пром-сти синтетич. каучука, моющих средств и т. д., намечена тематика дальнейших работ в этой области: использование новых видов циклич. сырья, рационализация существующих и разработка новых процессов, изучение кинетики и механизма кислотного катализа. Э. Левина

5495. Получение фталевого ангидрида из нефти. Шервуд (Die Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus Erdöl. Sherwood Peter W.), Erdöl und Kohle, 1956, 9, № 10, 683—686 (нем.)

Обзор путей использования фталевого ангидрида в пром-сти и его промышленного получения окислением нафталина и *o*-ксилола. Е. Покровская

5496. Получение 1-винилкарбазола. Соломон, Ионеску, Чута (Darstellung von Vinylcarbazol I. Solomon Ozias, Ionescu Coman, Ciutá Ion), Chem. Technik, 1957, 9, № 4, 202—204 (нем.)

1-винилкарбазол (I) получают при винилировании карбазола технич. ацетиленом при 140—180°, начальном давл. 12—20 *ат* в присутствии 2,25% катализатора и 60 *г* р-рителя в течение 4 час. Исследовано влияние типа р-рителя (циклогексан, бензол, различные фракции румынского бензина), катализатора (KOH, NaOH, ZnO, CaC_2, цинкат калия) и следов воды на р-цию винилирования. Найдено, что I получается с хорошим выходом при применении определенных видов румынского бензина, с катализатором NaOH (выход 92—94%). Следы воды оказывают нежелательное действие. Л. Волкова

5497 П. Стабилизация галоидированных углеводородов. Стивенс (Stabilization of halogenated hydrocarbons. Stevens Henry C.) [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Пат. США 2721883, 25.10.55

Способ стабилизации галоидированных алифатич. углеводородов, содержащих до 3 атомов C, заключается в добавлении к ним небольшого кол-ва *н*-метилморфолина. А. Виппер

5498 П. Выделение окисленных соединений. Моррелл, Смит, Карлсон (Separation of oxygenated compounds. Morrell Charles E., Smith Paul V., Jr, Carlson Carl S.), [Esso Research and Engineering Co.]. Канад. пат. 516518, 13.09.55

Смеси водн. окисленных органич. в-в с 1—5 атомами C в молекуле, содержащие ⩾ 2 нормальных первичных спиртов, разветвленные спирты и нейтр. в-ва, отличного от спиртов характера, разделяют путем непрерывной ректификации. Смесь этих в-в вводят в среднюю часть 1-й зоны ректификации (ЗР), непрерывно добавляют в эту зону в точке, лежащей значительно выше места введения смеси органич. в-в, воду в кол-ве, достаточном для поддержания внутреннего обратного тока вниз жидкости с содержанием 65—99 мол. % воды. Смесь паров окисленных в-в движется в направлении, противоположном току воды. Из верхней части 1-й ЗР удаляют водн. отгон, содержащий нейтр. окисленные в-ва отличного от спиртов характера, а из нижней части зоны — водн. р-р к-т, содержащий также нормальные первичные и разветвленные спирты. Отгон из 1-й ЗР вводят в среднюю часть 2-й ЗР, непрерывно добавляют во 2-ю ЗР в точке, лежащей значительно выше места введения отгона, водн. к-ту из нижней части 1-й ЗР в кол-ве, достаточном для поддержания внутреннего обратного тока жидкости, с содержанием 65—99 мол.% воды. Из верхней части 2-й ЗР удаляют отгон, содержащий в-ва, кипящие в области т-р кипения нормальных спиртов с 1—3 атомами C, а из нижней части — фракции, содержащие в-ва, кипящие в области т-р кипения нормальных спиртов с 3—5 атомами C. Аналогично разгонку полученных фракций проводят в 3 и 4 ЗР. Приведена схема технологич. процесса. В. Уфимцев

5499 П. Получение полифункциональных соединений. Грешам (Preparation of polyfunctional compounds. Gresham William F.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канадск. пат. 523962, 17.04.56

Полифункциональные O-содержащие органич. в-ва (в том числе этиленгликоль), получают исключительно из CO и H_2 при 150—400° (преимущественно 180—300°), 1500—5000 *ат* (преимущественно 3000) в присутствии катализатора — соли Co и карбоновой к-ты (напр., ацетат Co), растворимой в ⩾ 1 компоненте реакционной смеси, напр. в воде. Р-ция идет по ур-нию $2CO + 3H_2 \rightarrow HOCH_2CH_2OH$. Из реакционной смеси выделяют гликоль и его формиат. Ю. Голынец

5500 П. Метод получения масляного альдегида парофазным восстановлением водородом кротонового альдегида. Фукумото, Итикава, Фудзивара (クロトンアルデヒードの氣相水素添加によるブチルアルデヒード製造法. 福元武雄), 市川正, 藤原照久), [新日本窒素肥株式會社, Син Нихон тиссо хирё кабусики кайся]. Японск. пат. 1271, 11.03.54

Восстановление кротонового альдегида (I) водородом на Ni-катализаторе приводит не только к получению масляного альдегида (II), но и к нежелательному образованию бутанола (III). Повышение избирательности достигается добавлением к Ni некоторого кол-ва Cr. В этом случае результаты р-ции следующие: непрореагировавший I 5—10%, II 80—90%, III < 5%. Р-ция проходит при 150—200°. Для снижения т-ры в катализатор рекомендуется добавлять Mn и проводить р-цию при 105—125°. Приготовление катализатора: в р-р нитратов Ni, Cr и Mn (соответственно 35,4 *г*, 6,1 *г*, 0,8 *г*) добавляют водн. р-р Na_2CO_3, осадок промывают в воде и наносят на зерна пемзы (размером с боб). Зерна сушат и при 400—430° восстанавливают в токе H_2. Соотношение Ni : Cr : Mn = 9 : 1 : : 0,2. Пример. В железную трубку диам. 25,4 *мм* и длиной 400 *мм*, подогреваемую масляной баней, закладывают 100 *мл* катализатора, нагревают до 125°. В верхнюю часть впускают пары I (30 *мл*) и H_2 8 *л/сек.* Выход II 89,6%, I 3,4%, III 3,7% и полимеров 3,3%. В. Гужавин

5501 П. Способ выделения нерастворимых в воде алифатических дикарбоновых кислот и их смесей с другими нерастворимыми в воде веществами. Штейн (Verfahren zur Abtrennung von wasserunlöslichen aliphatischen Dicarbonsäuren aus ihren Ge-

mischen mit anderen wasserunlöslichen Stoffen. Stein Werner) [Henkel & Cie. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 952630, 22.11.56

Способ основан на переходе свободных дикарбоновых к-т общей ф-лы $R(COOH)_2$, (R — алифатич. остаток с 4—35 атомами С) при обработке р-рами Na_2-солей дикарбоновых к-т при нагревании в растворимое состояние с образованием р-ров соответствующих Na-солей и последующем выделении при охлаждении свободных дикарбоновых к-т. Приведены диаграммы, характеризующие условия кристаллизации себациновой (I), декандикарбоновой и брассиловой (II) к-т из р-ров их Na-солей. Приготовляют р-р II и Na_3-соли III (III — лимонная к-та) в горячей воде, соответствующей по расчету смеси Na-соли II и Na_2-соли III, по охлаждении р-ра выделяется свободная II. Из горячего р-ра моно-$N(CH_3)_2H_2$-соли II [приготовленного из II и ди-$N(CH_3)_2H_2$-соли II] при охлаждении выкристаллизовывается II, приведены данные о чистоте II. При аналогичной обработке I горячими р-рами Na_2-солей щавелевой, янтарной, адипиновой, фталевой к-т или I получают р-ры, содержащие 3,8—5,5% I и характеризующиеся pH 4,6—5,5; при охлаждении их выделяют 95—99% I. 1000 г смеси жидких дикарбоновых к-т (полученной окислением Cr_2O_3 ненасыщ. жирных к-т и освобожденной от монокарбоновых к-т отгонкой до 130°/2 мм; смесь содержит ~80% дикарбоновых к-т, в основном II) при 95° обрабатывают ~15 мин. р-ром 160 г NaOH в 30 л воды, отстаиванием отделяют масляный слой от водн. р-ра, по охлаждении водн. р-ра отфильтровывают II, а фильтрат используют в качестве р-ра Na_2-солей дикарбоновых к-т для последующей обработки исходной смеси, взятой в порциях по 500 г; из 5500 г исходной смеси таким образом выделяют 3850 г II и 850 г жирных к-т, в окончательном фильтрате содержится 680 г Na_2-солей дикарбоновых к-т. Аналогично из смеси олеиновой к-ты, 7% дикарбоновых к-т (преимущественно I) с помощью водн. р-ра Na_2-соли адипиновой к-ты выделяют 98%-ную I. В. Уфимцев

5502 П. Способ получения α,β-ненасыщенных карбоновых кислот и их эфиров. Ислер, Рюэгг (Verfahren zur Herstellung von α,β-ungesättigten Carbonsäuren und deren Estern. Isler Otto, Rüegg Rudolf) [F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 949886, 27.09.56

α, β-Ненасыщенные карбоновые к-ты (НКК) и их эфиры получают р-цией галоидвиниловых эфиров с амидом щел. металла в жидком NH_3, причем образующееся соединение этинилового эфира со щел. металлом без выделения конденсируют в жидком NH_3 с альдегидом или кетоном, продукт конденсации гидролизуют, перегруппировывают в присутствии к-ты и, в случае надобности, омыляют; причем NH_3 удаляют до кислотной обработки. Получаемые НКК пригодны в качестве промежуточных продуктов, напр., для получения каротиноидных соединений. В 500 мл сухого жидкого NH_3 прибавляют 100 мг $Fe(NO_3)_3$ и через несколько минут при размешивании 300 мг Na, в течение 1 мин. пропускают воздух и постепенно вносят 13,8 г Na, ожидая после каждого прибавления исчезновения синей окраски р-ра. При хорошем размешивании приливают 37,5 г β-хлорвинилэтилового эфира (I) и в течение 10 мин. 31 г 6-метилгептен-5-она-2 (II), размешивают 40 час., медленно прибавляют 45 г NH_4Cl и испаряют NH_3, прибавляют 800 мл петр. эфира и фильтруют; перегонкой фильтрата выделяют 10 г II и 26 г 1-этокси-3-окси-3,7-диметилоктен-6-ина-1 (III), т. кип. ~80°/0,05 мм. Р-р 26 г III в 300 мл эфира встряхивают 16 час. при 20° с 100 мл 10%-ной H_2SO_4, разбавляют водой и извлекают эфиром, удалением р-рителя выделяют 21 г этилового эфира IV (IV—3,7-диметилоктадиен-2,6-овая-1 к-та). Смесь 21 г этилового эфира IV, 350 мл CH_3OH, 35 мл воды и 12,5 г NaOH кипятят 2 часа, разбавляют 1 л воды, промывают эфиром, водн. слой подкисляют разб. H_2SO_4 и извлечением эфиром выделяют 16 г IV, выход 57%, т. кип. 90°/0,03 мм, $n^{23}D$ 1,4769. К 500 мл сухого жидкого NH_3 прибавляют 100 мг $Fe(NO_3)_3$ и через несколько минут 100 мг Li, пропускают 1 мин. сухой воздух и постепенно вносят 4,1 г Li, ожидая исчезновения синей окраски р-ра после каждого прибавления Li. При хорошем размешивании прибавляют 37,5 г I и в течение 10 мин. р-р 51 г 4-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-1′-ил)2-метилбутен-2-аля-1 в 100 мл абс. эфира, размешивают 20 час., медленно прибавляют 45 г NH_4Cl и испаряют NH_3. К остатку прибавляют 800 мл абс. эфира и фильтруют, эфир. р-р упаривают до 500 мл и встряхивают 16 час. при 20° с 200 мл 10%-ной H_2SO_4, перегонкой эфир. слоя выделяют 65 г этилового эфира V [V—6-(2′,6′,6′-триметилциклогексенил-1)-4-метилгексадиен-2,4-овая-1 к-та). Смесь 65 г этилового эфира V, 700 мл CH_3OH, 70 мл воды и 25 г р-ра NaOH кипятят 2 часа, разбавляют 2 л воды и промывают эфиром, водн. слой подкисляют разб. H_2SO_4 и извлекают эфиром 41,7 г V, выход 67%, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 255 мμ ($E_1^{1\%}$ см 617); метиловый эфир V, т. кип. 116°/0,07 мм, $n^{21}D$ 1,5242, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 268 мμ ($E_1^{1\%}$ см 608). Аналогично из C_6H_5CHO получают коричную к-ту; из 2,6,6-триметилциклогексен-2-она-1—(2′,6′,6′-триметилциклогексен-2′-илиден)-уксусную к-ту, т. пл. 53—55° (из петр. эф.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 252,5 мμ ($E_1^{1\%}$ см 575); из пропионового альдегида — пентен-2-овую к-ту, т. кип. 94°/10 мм, т. пл. —2°, $n^{22,5}D$ 1,4382, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 212,5 мμ ($E_1^{1\%}$ см 750); из метилэтилкетона — 3-метилпентен-2-овую к-ту, т. кип. 99—102°/10 мм, $n^{22}D$ 1,4556, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 218 мμ ($E_1^{1\%}$ см 860); из ацетофенона — β-метилкоричную к-ту, т. кип. 105—108°/0,05 мм, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 251,5 мμ ($E_1^{1\%}$ см 503); из дегидроизоандростеронацетата — 3β-окси-5,17 (20)-прегнадиен-21-овую к-ту, т. пл. 244°, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 221 мμ ($E_1^{1\%}$ см 330). В. Уфимцев

5503 П. Способ получения алифатических или циклоалифатических амидов щелочных металлов. Хамфрис (Verfahren zur Herstellung von aliphatisch oder cycloaliphatisch substituierten Alkalimetallamiden. Humphreys David Druen) [The Pennsylvania Salt Manufacturing Co.]. Пат. ФРГ 954154, 13.12.56

Указанные амиды, замещ. щел. металлами, общей ф-лы R—NHM (M — щел. металл, R — алкил, незамещ. или алкилзамещ. циклоалкил) получают р-цией в-в общей ф-лы MNH_2 (напр., $NaNH_2$) с первичными аминами общей ф-лы RNH_2, причем образующийся NH_3 удаляют из зоны р-ции. Р-цию необходимо проводить осторожно во избежание возможного воспламенения и взрыва. $NaNH_2$ получают из жидкого NH_3 и 23 г металлич. Na, избыток NH_3 удаляют, а затем N_2 вытесняют остаток воздуха и NH_3, приливают 500 мл очищ. изопропиламина, смесь размешивают и нагревают при т-ре кипения амина; в течение 121 часа выделяется 96% от теоретически рассчитанного кол-ва NH_3, получают 78 г изопропиламида Na. Аналогично к $NaNH_2$, полученному из 23 г Na, приливают смесь 200 мл н-бутиламина и 500 мл толуола, нагревают 17,5 час. при 97°, 41,5 час. при 104,5° и 4,5 часа при 107°; в конце р-ции т-ра поднимается до 109°, выделяется 96,3% теоретич. кол-ва NH_3, избыток н-бутиламина отгоняют и остаток охлаждают в атмосфере природного газа, фильтруют в атмосфере N_2 и

сушат в вакууме, получают 70 *г* 87%-ного *н*-бутиламида Na в виде коричневой массы с пирофорными свойствами. Приведены примеры аналогичного получения циклогексиламида Na, *н*-октиламида Na, *трет*-амиламида Na и этиламида Na. В. Уфимцев

5504 П. Способ выделения избыточного аммиака в производстве мочевины. Хирано, Сумида, Исима (尿素製造に於ける過剰アンモニア分離法。平野正男, 角田誠, 石間壬生彌) [住友化學工業株式會社, Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6568, 6569, 15.10.54

Пат. 6568. Мочевину (I) получают р-цией NH_3 и CO_2 в автоклаве под давлением, продукт из автоклава пропускают в ректификационную колонну, из верхней части которой удаляют NH_3 и возвращают в автоклав, а из нижней удаляют р-р, содержащий I, воду, NH_3 и CO_2, который подвергают дальнейшей переработке. В автоклав вводят NH_3 и CO_2 в молярном соотношении 6 : 1; CO_2 входит в р-цию на 75%, получают I 133, воды 133, NH_3 798 и CO_2 44 моля в 1 час. Р-р из автоклава при 105—116°/15 *ат* пропускают в ректификационную колонну (диам. 200 *мм*, высота 2050 *мм*) с холодильником в верхней части и кипятильником в нижней, охлаждают до 44° (т-ра холодильника 40°) и получают газ, содержащий 974 моля в 1 час NH_3 и $2-4 \cdot 10^{-6}$ ч. CO_2; из этого NH_3 278 ч. конденсируют и возвращают в колонну, а остаток 696 ч. возвращают в автоклав. Из нижней части колонны удаляют продукт, содержащий I 133, воды 133, NH_3 102 и CO_2 44 моля в 1 час. Аналогично при введении NH_3 и CO_2 в молярном соотношении 3 : 1 CO_2 входит в р-цию на 60%, получают I 170, воды 170, NH_3 510 и CO_2 113 молей в 1 час. Р-р из автоклава при 110—122°/17 *ат* пропускают в колонну, охлаждают до 48° (т-ра холодильника 45°) и получают газ, содержащий 256 молей в 1 час NH_3 и $2-5 \cdot 10^{-6}$ ч. CO_2, который возвращают в автоклав; из нижней части колонки удаляют продукт, содержащий I 170, воды 170, NH_3 254 и CO_2 и 113 молей в 1 час. Приведена схема технологич. процесса.

Пат. 6569. Уходящий из ректификационной колонны NH_3-газ направляют в холодильник и конденсируют при низкой т-ре под давлением; большую часть его выводят из системы, а остальную часть возвращают для орошения колонны. В автоклав вводят NH_3 и CO_2 в молярном соотношении 6 : 1 (CO_2 входит в р-цию на 77%) и получают смесь, содержащую I 7,80, воды 2,34, NH_3 12,82 и CO_2 1,71 *кг/час*. Смесь при 110°/12 *ат* вводят в ректификационную колонну, уходящие из головной части колонны пары вводят в холодильник и охлаждают до 33°/12 *ат*; конденсируется 14,13 *кг/час* NH_3, содержащего $2 \cdot 10^{-6}$ ч. CO_2, из которого 11,33 *кг/час* выделяют, а 2,8 *кг/час* возвращают в колонну. Из нижней части колонны удаляют продукт, содержащий I 7,80, воды 2,33, NH_3 1,49 и CO_2 1,71 *кг/час*, который подвергается дальнейшей переработке. Приведена схема технологич. процесса. С. Петрова

5505 П. Способ получения β-аминовинилкарбонильных соединений. Паседах, Зефельдер, Шпениг, Вейкман (Verfahren zur Herstellung von β-Aminovinylcarbonylverbindungen. Pasedach Heinrich, Seefelder Matthias, Spänig Hermann, Weickmann August) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 948871 6.09.56

Алкинолы общей ф-лы R—C≡C—CHOH—R′ (R и R′—H, алкил или арил) вводят в р-цию с NH_3, первичными или вторичными аминами в присутствии окислителей. В смесь 56 ч. пропаргилового спирта (I), 75 ч. диэтиламина и 750 ч. C_6H_6 при 20—30° вносят ~ 500 ч. активированной $MnO(OH)_2$ до прекращения повышения т-ры и размешивают еще 12 час. при 20°, отфильтровывают шлам пиролюзита (II) и дважды извлекают C_6H_6, экстракт упаривают и перегонкой остатка выделяют 111 ч. β-(N,N-диэтиламино)-акролеина ф-лы $(C_2H_5)_2N—CH=CH—CHO$, выход 86%, т. кип. 160—161°/12 *мм*. В качестве окислителя применяют также II и PbO_2. Смесь 185 ч. $C_6H_5NO_2$, 129 ч. дибутиламина, 20 ч. CuO и 212 ч. толуола кипятят с азеотропной отгонкой воды и возвращением обратно отогнанного р-рителя, постепенно при 135° прибавляют 56 ч. I и кипятят еще ~ 90 мин., осадок отфильтровывают и несколько раз извлекают горячим $C_6H_5NO_2$, перегонкой выделяют 52 ч. β-(N,N-дибутиламино)-акролеина, т. кип. 148—150°/11 *мм*. Аналогично получены: из бутин-1-ола-3 — β-(N,N-диэтиламино)-винилметилкетон $(C_2H_5)_2N—CH=CHCOCH_3$, т. кип. 130—132°/6 *мм*; и 1-изобутиламинобутен-1-он-3, т. кип. 60—63°/2,5 *мм*; из 1-фенилпропин-2-ола-1 — 1-фенил-3-пиперидинопропен-2-он-1, т. пл. 90°; из I — β-(дициклогексиламино)-акролеин, т. пл. 127°. Получаемые соединения пригодны в качестве промежуточных продуктов, в особенности вместо мало устойчивых и трудно доступных ацетиленкарбонильных соединений, напр., для синтеза фармацевтич. препаратов. В. Уфимцев

5506 П. Способ производства ε-капролактама. Новотный (Způsob výroby ε-kaprolaktamu. Novotný Alois). Чешск. пат. 85505, 1.02.56

ε-Капролактам получают нагреванием при 160° смеси нитроциклогексана (I), гидроксиламинсульфата (II) и H_2SO_4 или олеума. К р-ру 131 *г* II в 200 *г* конц. H_2SO_4 при 115° прикапывают при постоянном перемешивании 125 *г* I, причем после добавки ¼ этого кол-ва в смесь вводится 150 *г* 20%-ного олеума, т-ра поддерживается при 120°. После окончания выделения газов смесь оставляют при этой т-ре 15 мин., и после охлаждения приливают к конц. водн. NH_3 до слабощел. р-ции. Верхний слой перегоняют в вакууме. Выход ε-капролактама 74%. Процесс может быть непрерывным. Б. Адамец

5507 П. Способ и устройство для непрерывного омыления хлоргидрата аминоалкилсульфохлорида. Фейхтингер, Пушхоф (Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Verseifung von Aminoalkylsulfochloridhydrochloriden. Feichtinger Hans, Puschhof Siegfried) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 939287, 20.09.56

Указанное омыление проводят перегретым водяным паром, причем с одного конца удаляют гидролизат, а с другого конца, образующуюся HCl (к-ту). Аппарат состоит из трубки (колонки) для гидролиза, приемника, отводной трубки и конденсатора для HCl (к-ты). Трубка для гидролиза устанавливается вертикально, наклонно или спирально и заполнена насадкой из спиралей, колец, седел или других элементов, применяемых для дистилляционных или абсорбционных колонн. Приемник может быть выполнен с перетоком. Приведена схема аппаратуры. 200 *г* 50%-ного водн. р-ра хлоргидрата 1-аминобутансульфохлорида через делительную воронку вводят в хорошо изолированную колонку (высота 50 *см*, диам. 3 *см*, насадка — стеклянные кольца диам. 3 *мм*); через укрепленный снизу приемник вводят 500 *г/час* водяного пара, перегретого до 130°, противотоком к медленно стекающему р-ру. Гидролизат с сильным выделением HCl стекает в приемник в форме конц. водн. р-ра. Выделяющийся HCl конденсируют в форме HCl (к-ты). В приемнике в течение 1 часа собирают 82 *г* 81%-ного жидкого р-ра 1-аминобутансульфокислоты, выход 91%. В. Уфимцев

5508 П. Способ получения четвертичных аммониевых оснований. Энгельбрехт (Verfahren zur Herstellung von quaternären Stickstoffverbindungen. Engelbrecht Heinz-Joachim) [Dehydag Deutsche

Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 918982, 11.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 22, 5214 (нем.)]

Четвертичные аммониевые соединения, обладающие поверхностноактивными свойствами и являющиеся промежуточными продуктами для произ-ва текстильных вспомогательных средств, получают р-цией эквивалентных кол-в амидов высокомолекулярных карбоновых или сульфокислот или эфиров карбаминовой к-ты в присутствии галоидоводородных к-т с в-вами, отщепляющими оксосоединения, с последующей конденсацией этих продуктов взаимодействия с четвертичными органич. основаниями. Октадециловый эфир карбаминовой к-ты обрабатывают триоксиметиленом в бензоле в присутствии HCl при 50—60° до получения прозрачного р-ра. Полученный воскообразный продукт путем воздействия пиридина в бензольном р-ре при 40—50° переводят в N N′-диоктадецилоксикарбо-N-хлорметилметилендиаминпиридин, представляющий собою белый порошок. К. Маркузе

5509 П. Способ получения N,N′-дитио-*бис*-сульфамидов. Кюле, Веглер, Шнейдер (Verfahren zur Herstellung von N,N′-Dithio-bis-sulfonsäureamiden. Kühle Engelbert, Wegler Richard, Schneider Paul) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 951719, 31.10.56

Вещества общей ф-лы [R—SO_2—N(R′)—S—$]_2$ получают р-цией N-замещ. сульфамидов общей ф-лы R—SO_2—N(R′)M с S_2Cl_2 (R — алкил, арил, аралкил или диалкиламиногруппа; R′ — алкил, арил или аралкил; M — катион, напр., щел. металла или остаток третичного основания). N,N′-дитио-*бис*-сульфамиды пригодны для борьбы с вредителями растений, в качестве фармацевтич. средств и сероотдающих реагентов для вулканизации каучука. 323 *г* метансульфохлорида превращают в метиламид метансульфокислоты (I) введением на холоду NH_2CH_3, выход I 62,8%, т. кип. 153—154°/15 *мм*. Na-соединение I (Ia) получают прибавлением к I рассчитанного кол-ва р-ра NaOH в CH_3OH и упариванием досуха в вакууме при 130°. К 102 *г* Ia в 300 *мл* толуола при 50—60° при размешивании прибавляют 52,5 *г* S_2Cl_2, размешивают 1 час и отфильтровывают [$CH_3SO_2N(CH_3)S—]_2$, выход 71,2%, т. пл. 136° (из CH_3OH). В р-р 143,5 *г* диметиламинсульфохлорида в 200 *г* толуола в течение 4 час. при 0° вводят 4 моля NH_2CH_3, размешивают 2 часа при 90° и по охлаждении отфильтровывают $NH_2CH_3 \cdot HCl$, испарением р-рителя выделяют 132 *г* метиламида диметиламинсульфокислоты (II), т. кип. 142—144°/11 *мм*. К 111,5 *г* Na-соединения II в 250 *мл* толуола при размешивании приливают 47 *г* S_2Cl_2 в 100 *мл* толуола, 2 часа размешивают при 100°, по охлаждении отфильтровывают NaCl и испарением толуола выделяют [$(CH_3)_2N—SO_2—N(CH_3)S—]_2$, т. пл. 61° (из CH_3OH). Na-соединение, полученное из 204 *г* метиламида бензолсульфокислоты и CH_3ONa, суспендируют в 300 *мл* C_6H_5Cl, обрабатывают при 40—50° 81 *г* S_2Cl_2, размешивают 1 час при 70°, по охлаждении отфильтровывают и кристаллизацией из спирта выделяют [$C_6H_5—SO_2—N(CH_3)—S—]_2$, т. пл. 113—115°. В. Уфимцев

5510 П. Способ и установка для непрерывного производства соединений типа RMgX (реактивов Гриньяра) постоянной концентрации. Бажант, Кадлец, Шорм, Ваврушка (Způsob a zařízení na nepřetržitou výrobu sloučenin typu RMgX (Grignardových činidel) o stálé koncentraci. Bažant Vladimír, Kadlec Miroslav, Šorm František, Vavruška Miroslav). Чехосл. пат. 83572, 1.04.55

Для непрерывного произ-ва реактивов типа RMgX (R — алкил, X—Cl или Br) постоянной конц-ии избыток газообразных алкилгалогенидов (I) вводят в р-цию с Mg с применением р-рителей, напр. диэтилового эфира. Процесс проводят под манометрич. давлением до 5 *ат*, причем I вводят в р-цию в токе чистого р-рителя; непрореагировавшая часть I возвращается в реакционную смесь. Установка отличается тем, что реактор, состоящий из двух концентричных трубок, соединен в замкнутой системе с холодильником, отделителем и насосом, рециркулирующим газообразный I. Приведено описание установки и ее действие. Производительность установки 120 *л* р-ра RMgX в час, конц-ия 2,5 *моля/л*. Выход RMgX в пересчете на R—Cl составляет 96%. И. Елинек

5511 П. Способ приготовления эфиров кремневой кислоты. Шель, Шмидт (Verfahren zur Herstellung von Kieselsäureestern. Scheel Kurt, Schmidt Hans-Werner) [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 946893, 9.08.56

Для приготовления эфиров кремневой кислоты (ЭК) на спирты действуют SiF_4 и NH_3 или аминами, взятыми в таких колич. отношениях, что наряду с ЭК в качестве побочного продукта р-ции образуется $(NH_4)_2SiF_6$ или соответствующая соль амина. Из последних взаимодействием с труднолетучими к-тами (лучше H_2SO_4 или H_3PO_4) в присутствии SiO_2 вновь получают SiF_4 и направляют его в процесс. Вначале можно получить продукт присоединения NH_3 к SiF_4 и затем проводить р-цию со спиртом. В. Шацкий

5512 П. Выделение триметилхлорсилана из азеотропа. Хантер, Серве (Recovery of trimethyl silicon chloride from azeotrope. Hunter Melvin J., Servais Philip C.) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 511554, 5.04.55

Для выделения $(CH_3)_3SiCl$ из азеотропной смеси с $SiCl_4$ последнюю обрабатывают триметилэтоксисиланом (I); спирт, содержащийся в I, частично этерифицирует $SiCl_4$, превращая его в $(C_2H_5O)SiCl_3$; выделяющийся HCl служит катализатором р-ции взаимодействия $SiCl_4$ и I с образованием $(CH_3)_3SiCl$ и $(C_2H_5O)SiCl_3$. По окончании процесса смесь фракционируют. А. Жданов

5513 П. Способ получения замещенных органических соединений 4-валентного олова. Мак, Паркер (Procédé de préparation de dérivés stanniques organo-substitués. Mack Gerry P., Parker Emery) [Advance Solvents & Chemical Corp.]. Франц. пат. 1078569, 19.11.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 5, 982—983 (франц.)]

Мономерные замещ. органич. соединения Sn^{IV} получают действием органич. соединений с активными атомами H в отсутствии воды или ангидридов дикарбоновых к-т в присутствии небольших кол-в соединений со свободными оксигруппами на соединения общей ф-лы $R'_m R''_n Sn(OR)_{4-(m+n)}$, где R′ и R″ — одинаковые или различные 1-валентные углеводородные радикалы, R — алкил с $\leqslant 3$ атомами C, предпочтительно CH_3, $m + n = 2$ или 3, а m и n — целые числа между 0 и 3. В первом случае предпочтительно проводить р-цию при т-ре, при которой перегоняется образующийся спирт. Я. Кантор

5514 П. Способ разделения органических соединений (Process for separating organic compounds) [Standard Oil Co.]. Англ. пат. 727564, 6.04.55

Для выделения соединений, образующих аддукты (А) с мочевиной (I) из их смеси с другими органич. соединениями (смесь содержит ингибитор образования указанных А), подвергают I предварительной обработке в присутствии воды (пара) инициатором образования А, представляющим собой алифатич. органич. соединение, способное образовывать твердый А с I. Таким образом можно выделять соединения с прямой цепью — углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые к-ты, меркаптаны, дисульфиды и сложные эфиры, содержащие 6 и более атомов C, и сложные

эфиры с разветвленной цепью с одной группой CH_3, содержащие 4 и более групп CH_2 в прямой цепи, из смесей с другими соединениями с разветвленной цепью и (или) циклич. соединениями. Обработку можно производить в разбавителе и в реакционной колонне, содержащей I, предварительно обработанную паром и инициатором образования А, напр. цетаном, и смешанную с пробкой, древесным углем или фарфором. А промывают одним из указанных р-рителей. Обработку с применением I можно производить путем образования массы А с последующим фильтрованием, либо по методу подвижного слоя. А разлагают нагреванием, контактированием с р-рителем для I, напр. водой или метанолом, нагреванием с вышеуказанными р-рителями или отгонкой органич. в-ва в вакууме. Часть выделенного в-ва подается на рециркуляцию и может быть предварительно очищена адсорбцией на SiO_2, глине или древесном угле, либо экстрагированием конц. водн. р-ром сильной неорганич. к-ты, напр. H_2SO_4 или HF. Е. Покровская

5515 П. **Способ получения β-амино-(N-сульфо)-карбоновых кислот, а также их эфиров и солей. Граф** (Verfahren zur Herstellung von β-amino-(N-sulfosäure)-carbonsäuren bzw. deren Estern und Salzen. Graf Roderich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Bruning]. Пат. ФРГ 950912, 18.10.56

Указанные в-ва получают р-цией N-сульфохлорида лактама β-аминокарбоновой к-ты с соединением, содержащим по крайней мере одну оксигруппу, в присутствии в-в, связывающих HCl. В р-р 23 ч. Na в 800 ч. CH_3OH при 20—30° и размешивании приливают 245 ч. N-сульфохлорида лактама 2-амино-ФК (ФК — 2-фенилэтанкарбоновая-1 к-та) (I) или к смеси 245 ч. I и 400 ч. CH_3OH при 20° приливают р-р 23 ч. Na в 400 ч. CH_3OH. По окончании р-ции отфильтровывают NaCl и отгоняют в вакууме CH_3OH, остаток содержит 272 ч. метилового эфира 2-амино-N-сульфометокси-ФК ф-лы $CH_3OSO_2NHCH(C_6H_5)CH_2COOCH_3$ (II), который очищают извлечением CH_2Cl_2 и удалением р-рителя в вакууме, выход ~95%, т. пл. 47—48°. При омылении II избытком р-ра NaOH при нагревании получают 2-амино-N-сульфометокси-ФК, т. пл. 137—138° (из водн. CH_3OH). Аналогично получают этиловый эфир 2-амино-N-сульфоэтокси-ФК, сироп. К смеси 216 ч. $C_6H_5CH_2OH$, 245 ч. I и 800 ч. C_6H_6 при 20° в течение 1 часа приливают р-р 79 ч. пиридина в 200 ч. C_6H_6, органич. слой промывают водой и отгоняют в вакууме р-ритель, получают 410 ч. бензилового эфира 2-амино-N-сульфобензокси-ФК, т. пл. 81—82° (из CH_3OH). К смеси 116 ч. фенолята Na, 94 ч. фенола и 1000 ч. C_6H_6 (полученной азеотропной отгонкой воды из смеси 188 ч. фенола, 1000 ч. C_6H_6 и 100 ч. 40%-ного NaOH) при 40—50° приливают р-р 197 ч. N-сульфохлорида лактама 2-амино-2-метилпропан карбоновой-1 к-ты в 600 ч. C_6H_6 и непродолжительно размешивают при 50°, органич. слой промывают водой и отгонкой C_6H_6 выделяют 340 ч. фенилового эфира 2-амино-(N-сульфофенокси)-2-метилпропанкарбоновой-1 к-ты, т. пл. 88—89° (из водн. CH_3OH). Аналогично с применением *n*-хлорфенола получают *n*-хлорфениловый эфир 2-амино-(N-сульфо-*n*-хлорфенокси)-2-метилпропанкарбоновой-1 к-ты, т. пл. 79—80°; из эквимолекулярных кол-в I, фенолята-Na и фенола получают фениловый эфир 2-амино-(N-сульфофенокси)-ФК, т. пл. 122—124° (из CH_3OH); частичным омылением последнего р-ром NaOH получают 2-амино-(N-сульфофенокси)-ФК, т. пл. 134—135°. 245 ч. I при 40—50° размешивают до растворения с р-ром 120 ч. NaOH в 2000 ч. воды, упаривают до начала кристаллизации и подкислением при 0° конц. HCl выделяют кислую Na-соль 2-амино-N-сульфо-ФК. Полученные продукты пригодны в качестве текстильных вспомогательных в-в, средств для борьбы с вредителями и промежуточных продуктов. В. Уфимцев

5516 П. **Способ получения 8-(2′,6′,6′-триметилциклогексенил-1′)-2,6-диметилоктатриен-2,4,6-аля-1. Ислер, Монтавон, Рюэгг, Целлер** (Verfahren zur Herstellung des 8-[2′,6′,6′-Trimethylcyclohexen-(1′)-yl]-2,6-dimethyloktatrien-(2,4,6)-als-(1). Isler Otto, Montavon Marc, Rüegg Rudolf, Zeller Paul) [F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 946895, 9.08.56

8-(2′,6′,6′- триметилциклогексенил-1′) -2,6-диметилоктатриен-2,4,6-аль-1 (I) получают последовательным рядом р-ций: 4-(2′,6′,6′-триметилциклогексенил-1′)-2-метилбутен-2-аль-1 (II) конденсируют с галоидуксусным эфиром с образованием эфира III [III — 6-(2′,6′,6′-триметилциклогексенил-1′)-4 -метилгексен -4-ол-3-овая -1 к-та], эфир III дегидратируют до эфира IV [IV — 6-(2′,6′,6′-триметилциклогексенил-1′)-4-метилгексадиен-2, 4-овая-1 к-та], эфир IV восстанавливают до 6-(2′,6′,6′-триметилциклогексенил - 1′) - 4 - метилгексадиен -2, 4-ола-1 (V), окисляют V до 6-(2′,6′,6′-триметилциклогексенил-1′)-4-метилгексадиен-2,4-аля-1 (VI), конденсацией VI с эфиром α-галоидпропионовой к-ты получают эфир VII [VII — 8-(2′,6′,6′-триметилциклогексенил-1′)-2,6-диметилоктадиен-4,6-ол-3-овая-1 к-та], эфир VII дегидратируют до эфира VIII [VIII — 8-(2′,6′,6′-триметилциклогексенил-1′)-2,6-диметилоктатриен-2, 4, 6-овая-1 к-та], эфир VIII восстанавливают до 8-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-ил-1′)-2,6-диметилоктатриен-2,4,6-ола-1 (IX) и окисляют IX до I. I является промежуточным продуктом для синтеза физиологически активных полиеновых соединений, напр. каротина. К р-ру 206 *г* II и 175 *г* $BrCH_2COOC_2H_5$ в 1 *л* абс. спирта при размешивании и постоянном кипении прибавляют 90 *г* Zn-пыли, кипятят еще 5 мин., по охлаждении выливают на смесь льда и 1 *л* 3 н. H_2SO_4, эфирный слой отделяют, промывают водой, 5%-ным р-ром $NaHCO_3$ и водой, перегонкой выделяют этиловый эфир (ЭЭ) III, выход 88%, т. кип. 130—135°/0,02 *мм*, $n^{25}D$ 1,4935. 140 *г* ЭЭ III в 500 *мл* толуола кипятят 2 часа в присутствии 1,4 *г* *n*-толуолсульфокислоты, причем отгоняют 200 *мл* толуола с реакционной водой, по охлаждении промывают 5%-ным р-ром $NaHCO_3$ и водой, перегонкой выделяют ЭЭ IV, выход 90,5%, т. кип. 118—119°/0,04 *мм*, $n^{25}D$ 1,5237, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 272,5 *мμ* (ε 23 600). К р-ру 66 *г* ЭЭ IV в 400 *мл* абс. эфира при 0° прибавляют постепенно р-р 9 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* абс. эфира и кипятят 30 мин., по охлаждении медленно приливают 30 *мл* $CH_3COOC_2H_5$, выливают смесь на лед и 800 *мл* 3 н. H_2SO_4, эфир. слой промывают 5%-ным р-ром $NaHCO_3$ и водой и перегонкой выделяют V, выход 95%, т. кип. 120°/0,04 *мм*, $n^{24}D$ 1,5312, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 237,5 *мμ* (ε 24 500). 51,5 *г* V в 500 *мл* сухого петр. эфира (т. кип. 30—60°) встряхивают 12 час. при 20° с 250 *г* MnO_2, фильтруют, осадок промывают 1 *л* эфира и испарением р-рителя выделяют VI, выход 75%, т. пл. 78—79° (из петр. эф.), $\lambda_{макс}$(в сп.) 285 *мμ* (ε 31 000). 23,2 *г* VI и 19,5 *г* $CH_3CHBrCOOC_2H_5$ в 100 *мл* абс. эфира кипятят 2,5 часа с 8 *г* Zn-пыли, выливают на лед и 200 *мл* 3 н. H_2SO_4, эфир. слой промывают 5%-ным р-ром $NaHCO_3$ и водой и испарением эфира выделяют ЭЭ VII, выход 97%, $n^{25}D$ 1,5125, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 239 *мμ* (ε 30 000). 32 *г* ЭЭ VII в 200 *мл* толуола кипятят 2 часа в присутствии 0,3 *г* *n*-толуолсульфокислоты, причем отгоняют 100 *мл* толуола с реакционной водой, по охлаждении промывают 5%-ным р-ром $NaHCO_3$ и водой и перегонкой выделяют ЭЭ VIII, выход 77,5%, т. кип. 132°/0,015 *мм*, $n^{20}D$ 1,5425, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 310 *мμ* (ε 24 600). К р-ру 19,6 *г* ЭЭ VIII в 80 *мл* абс. эфира при 0° прибавляют р-р 2,35 *г* $LiAlH_4$ в 70 *мл* абс. эфира и

кипятят 30 мин., по охлаждении прибавляют 10 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ и смесь выливают на лед и 100 *мл* 3 н. H_2SO_4, эфир. слой промывают 5%-ным р-ром $NaHCO_3$ и водой и испарением эфира выделяют **IX**, выход 100%, $n^{24}D$ 1,5503, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 278,5 *мμ* (ε 28 000). 16,5 *г* **IX** в 200 *мл* сухого петр. эфира встряхивают 12 час. при 20° с 80 *г* MnO_2, фильтруют и осадок промывают 500 *мл* эфира, испарением р-рителя выделяют **I**, выход 60%, т. пл. 62—63° (из петр. эф.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 328 *мμ* (ε 45 500).

В. Уфимцев

5517 П. Способ получения циклически замещенных циклопентадиенкарбоновых кислот и их продуктов декарбоксилирования. Зюс (Verfahren zur Herstellung cyclisch substituierter Cyclopentadiencarbonsäuren und deren Decarboxylierungsprodukten. Süs Oskar) [Kalle & Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 939327, 23.02.56

o-Хинондиазиды ф-лы (I) или (II), в которых Z — конденсированный при 1 и 2 атомах С дикарбоциклич. или гетероциклич. остаток, освещают, предпочтительно

I $Y=N_2$, $X=O$
II $Y=O$, $X=N_2$

лучами с λ 2000—4000 A (для чего особенно пригодны Hg-лампы высокого давления), в присутствии воды и к-ты с последующим декарбоксилированием продукта р-ции. Так, 4 *г* фенантренхинон-1,2-диазида-1 (т. пл. 151° с разл.), полученного действием амилнитрита при т-ре ~ 20° на 1-амино-2-оксифенантренхлоргидрат в ~ 16%-ной HCl, растворяют в смеси 950 *мл* диоксана и 60 *мл* 50%-ной CH_3COOH и р-р освещают 2 часа при помешивании и охлаждении льдом погруженной Hg-лампой высокого давления, после чего фильтруют через активный уголь, фильтрат упаривают при 40° до 50 *мл* и выпавшую 6,7-бензинденкарбоновую-3 к-ту перекристаллизовывают из лед. CH_3COOH с добавкой небольшого кол-ва активного угля, выход чистой к-ты 0,7 *г*, т. пл. 249—250° (с разл.). При осторожном нагревании суспензии полученной к-ты в диметилформамиде выделяется CO_2 и образуется р-р, из которого водой осаждается 6,7-бензинден, который после очистки эфиром плавится при 42—43° и перегоняется без разложения. Аналогично получены 6,7-нафтинден (циклопентадиенофенантрен), т. пл. 164—165°, 2-фенил-4,5-(циклопентадиен-2',4')-триазол-1,2,3, т. пл. 70—71° и 3-сульфокси-4,5-пиридиноциклопентадиен-2,4-карбоновая-1 к-та, т. пл. 292° (разл.). Соединения применимы в качестве полупродуктов в фармацевтич. пром-сти (синтезе стеринов) и в качестве азокомпонентов в произ-ве красителей.

Я. Кантор

5518 П. Способ получения этилциклогексилдикарбоновых кислот общей формулы $C_{10}H_{16}O_4$ из бутадиена. Бюхнер, Мейс (Verfahren zur Herstellung von Äthylcyclohexyldicarbonsäuren mit der Summenformel $C_{10}H_{16}O_4$ aus Butadien. Büchner Karl, Meis Josef) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 949466, 20.09.56

Указанные к-ты ф-лы $C_{10}H_{16}O_4$ получают конденсацией бутадиена (I) в присутствии вспомогательной жидкости до 1-винилциклогексена-3 (II), после чего по обеим этиленовым связям вводят CO и H_2 в присутствии Co-соединений; полученные продукты р-ции, содержащие альдегиды, каталитически восстанавливают H_2 до метилольных соединений и полученные диметилольные соединения отделяют перегонкой от монометилольных соединений, а затем переводят в дикарбоновые к-ты окислением HNO_3 или щел. плавлением с последующим подкислением. В автоклав загружают 1 *л* додекана и 5 *г* Fe-порошка, удаляют воздух продуванием N_2, приливают 610 *г* технич. I и нагревают до ~ 200° (давление в автоклаве при 20° 12 *ат*, при 203° 53 *ат*), через 1 час охлаждают и перегонкой 1378 *г* жидкого продукта на колонке (высота 1 *м*, насадка — кольца Рашига) выделяют 34 *г* I и 504 *г* II, выход 87,5%. Смесь 200 *мл* II и 800 *мл* C_6H_6 нагревают 2 часа при 155° и давлении водяного газа 280 *ат* в присутствии 500 *мл* $CoSO_4$ — $MgSO_4$-р-ра, 20 *г* Fe-порошка и 1 *г* гидрохинона, по охлаждении отделяют 970 *мл* масляного слоя, нагревают 2 часа при 210° с 300 *мл* воды, фильтруют и отделяют от воды. Для дальнейшей обработки применяют 880 *мл* масляного слоя, который гидрируют при 153°/200 *ат* H_2 в присутствии 10 об.% восстановленного катализатора состава 100 ч. Co, 10 ч. MgO и 100 ч. кизельгура, после чего выделяют 75 *г* β-(метилолциклогексил)-пропилового спирта (III) и 68 *г* циклогексилпропилового спирта. 50 *г* III в течение 1 часа вводят при 25—30° при размешивании в смесь 240 *мл* 64%-ной HNO_3 и 0,1 *г* NH_4VO_3 и размешивают 5 час., получают 18,1 *г* дикарбоновой к-ты, т. пл. 255—266°; к отработанной 46,2%-ной HNO_3 прибавляют 50 *мл* 64%-ной HNO_3, после чего ее применяют для последующего окисления 50 *г* III, получают 12,5 *г* дикарбоновой к-ты, т. пл. 255—266°, а извлечением маточного фильтрата эфиром выделяют еще 69 *г* дикарбоновой к-ты с т. заст. +5°. Смесь 220 *г* III и 250 *г* октадекана сплавляют 1 час в медном автоклаве со 180 *г* KOH при 250°/45 *ат*, плав разбавляют 2 *л* воды, водн. слой отделяют, подкисляют HCl (к-той) до pH 6 и обрабатывают в автоклаве при 200°/150 *ат* H_2 в присутствии Ni-катализатора (100 ч. Co, 10 ч. MgO, 100 ч. кизельгура), при подкислении полученного р-ра HCl (к-той) выделяют 127 *г* дикарбоновой к-ты, т. пл. 100—200°, из фильтрата извлечением эфиром выделяют еще 69 *г* жидких дикарбоновых к-т.

В. Уфимцев

5519 П. Производство циклогексилсульфаминовой кислоты. Сайто, Кунимацу (シクロヘキシルスルファミン酸の製造方法○齊藤孝次郎, 國松芳郎), [三菱化成工業株式會社, Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 830, 18.02.54

При правильном мол. соотношении циклогексиламина (I) и хлорсульфоновой к-ты циклогексилсульфаминовую к-ту получают с 89%-ным выходом. В реакционный сосуд с мешалкой помещают 23 ч. хлорсульфоновой к-ты, охлаждают до 5° и, помешивая, в течение 2 час. вводят 40 ч. I и затем размешивают еще 30 мин. Полученное в-во вливают в водн. NaOH (200 ч. : 16 ч.) и отфильтровывают полученный осадок Na_2SO_4. Фильтрат перегоняют, воду удаляют вместе с непрореагировавшим I, оставшуюся жидкость выпаривают, осадок сушат, экстрагируют 80%-ным этанолом и получают 24 ч. Na-соли циклогексилсульфаминовой к-ты.

В. Г.

5520 П. Способ получения циклогексилсульфаминовой кислоты. Зодер, Шнелль (Verfahren zur Herstellung von Cyclohexylsulfaminsäure. Soder Günther, Schnell Hermann) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 950369, 11.10.56

Для получения циклогексилсульфаминовой к-ты (I) суспензию циклогексилгидроксиламина (II) в нейтр. дисперсионной среде подвергают взаимодействию с SO_2, напр., вносят в жидкий SO_2. Пример. 19 вес. ч. II суспендируют в 50 объемн. ч. бензола и прибавляют по каплям к 200 объемн. ч. жидкого SO_2 при —10° и перемешивании. Из полученного гомог. р-ра через некоторое время выкристаллизовывается I, которая отфильтровывается, промывается жидким SO_2 и высушивается в вакууме, выход теоретич., т. пл. 76°.

А. Равикович

5521 П. Способ непрерывного алкилирования ароматических углеводородов. Матяш (Spôsob nepretržitej alkylácie aromatických uhl'ovodíkov. Mataš Michal). Чехосл. пат. 85511, 1.02.56

Смесь ароматич. углеводородов с алкилхлоридами пропускают через слой активированного Al-катализатора, после чего направляют на обычную обработку.

Катализатором может быть активированный металлич. Al в форме кусков (гранул, колец). Катализатор в начале процесса должен быть активирован безводн. галоидоводородными к-тами или галогенидами металлов, известными в качестве катализаторов алкилирования, напр. безводн. $AlCl_3$. По варианту патента процесс алкилирования проводят при повышенной т-ре, напр. 60—120°, в теплоизолированном аппарате, снабженном обогревающим устройством; аппарат заполнен Al-катализатором, активированным безводн. $AlCl_3$; в нижнюю часть аппарата вводят реагирующую смесь, а сверху отводят через затвор продукт алкилирования. Дана схема. К. З.

5522 П. Способ очистки высокомолекулярных ароматических алкилпроизводных. Ро, Бройх, Хармс (Verfahren zum Reinigen von höhermolekularen Alkylaromaten. Roh Nikolaus, Broich Franz, Harms Johann) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 946706, 2.08.56

Для очистки алкилароматич. углеводородов (I), полученных по Фриделю — Крафтсу из RCl (R — углеводородный радикал, содержащий > 10 атомов C) и ароматич. углеводородов, I в присутствии газообразных HCl или HBr обрабатывают $AlCl_3$ или $AlBr_3$; затем отделяют двойные соединения (II) галогенидов Al, а очищ. I обрабатывают обычным образом. Можно также I ректифицировать и очищать лишь последние 30% погона. В описываемом примере очистке подвергается алкилбензол (III), т. кип. 195—203°/20 *мм*, полученный из бензола и смеси хлорпроизводных парафинов и нафтенов. 2000 *кг* III при т-ре ~ 20° в отсутствие влаги насыщали HCl, добавляли 10 *кг* $AlCl_3$ и при перемешивании пропускали (2 часа) слабый ток HCl. После отделения 30 *кг* II очищ. III промывали до нейтр-ции разб. NaOH. В случае необходимости III можно предварительно обработать сорбентом типа «тонсил». После перегонки получено 1965 *кг* чистого III, т. кип. 195—202°/20 *мм*. II содержит 65% органич. в-в, 30% галогенидов Al и 5% галоидоводородов. Приведена схема очистки и еще 2 примера. М. Энглин

5523 П. Конверсия газообразных углеводородов в этилен и ароматические углеводороды. Хесс, Картер (Conversion of gaseous hydrocarbons into ethylene and aromatics. Hess Howard V., Carter Norman D.) [The Texas Co.]. Пат. США 2735876, 21.02.56

Газообразные углеводороды (I) (C_2H_6, C_3H_8, C_3H_6 или смесь их) превращают в C_2H_4 и жидкие ароматич. углеводороды (II) пропусканием I через крекинг-трубку (КТ), изготовленную из не содержащей Ni хромовой стали и имеющую отношение уд. поверхности к объему свободного пространства L = 65,8 $м^2/м^3$. Газы пропускают с такой скоростью, чтобы время контакта равнялось 0,5—2 сек. Т-ра в КТ поддерживается равной 730—840°; газы, нагретые до этой т-ры, вводят в реакционную камеру (РК), где они находятся 10—40 сек., преимущественно 12—25 сек. Конверсия I > > 97%. При выпуске продуктов р-ции из РК при т-ре 593—704° улучшается выход II. Продукты конверсии разделяются на фракцию, богатую C_2H_4, и на II. РК целесообразно изготовлять из не содержащей Ni хромовой стали. Конверсия пропана: КТ имеет L = 92,4 $м^2/м^3$ и т-ру 816°. Время контакта 1,2 сек. Газ после КТ содержал 9,4% C_3H_8 и 11,7% C_3H_6. Время контакта в РК 34,4 сек. Продукты конверсии выводили из РК при 649°. Состав продуктов конверсии (в вес.%): H_2 1,7, CH_4 36,6, C_2H_4 27,9, C_2H_6 7,0, C_3H_8 1,9, жидких продуктов, включая C_4 и II, 24,73. Состав жидких продуктов (в об.%): бутадиен 5, пентадиен 1, циклопентадиен 12, бензол (предгон) 4, бензол 38, толуол 8, нафталин 8, тяжелая ароматич. фракция 24. Описана технологич. схема. М. Энглин

5524 П. Метод выделения дурола (Method of recovering durene) [Esso Research & Engineering Co.]. Англ. пат. 736447, 7.09.55

Дурол (I) выделяют из фракции углеводородов с т. кип. 176—232° (182—201°), охлаждая ее до т-ры от —45 до —84° (при содержании I 17—40% желателен верхний предел) для образования кашицы кристаллов I в маточном р-ре. Кристаллы отфильтровывают, нагревают до 46—79° и для вторичного получения кашицы кристаллов охлаждают до т-ры 0—46° (преимущественно 37, 8°) и центрифугируют. При первом охлаждении применяют охладитель с поверхностью, снабженной скребком. Маточный р-р можно подвергнуть рециркуляции. Е. Покровская

5525 П. Получение 1,3,5-трихлорбензола из неиспользуемых изомеров гексахлорциклогексана. Джонсон (Production of 1,3,5-trichlorobenzene from waste isomers of benzene hexachloride. Johnson Arnold N.) [Commercial Solvents Corp.]. Пат. США 2742508, 17.04.56

Отходы произ-ва γ-ГХЦГ — α-, β-, δ- и ε-изомеры гексахлорциклогексана (I) перерабатывают в полихлорбензолы (II) (1,3,5-трихлорбензол (III), 1,2,4,5-тетрахлорбензол (IV), пентахлордифенил (V), гексахлордифенил (VI)). Для этого 0,5—8 молей I, 1 моль катализатора Фриделя—Крафтса и 5—10 молей инертного стабильного р-рителя, напр. 1,2,4-трихлорбензола (VII), нагревают при 200—210° в течение 24—16 час. в закрытом реакционном сосуде в присутствии HCl, выделяющейся в процессе р-ции, и получают II. Напр., 233 *г* α- и β-изомера I, 725 *г* VII и 107 *г* $AlCl_3$ нагревают 20 час. при 200° при начальном давл. HCl 5 *ат*, получают 514 *г* II (общий выход 85%), содержащих 128 *г* III, 65,6 *г* IV и 35 *г* V и VI, а также VII. При нагревании 440 *г* смеси α-, β-, δ- и ε-изомеров I с 30 *г* $AlCl_3$ при 210° 16 час. при начальном давл. HCl 5 *ат* получают 165 *г* смеси VII и III, содержащей 41 *г* III. Показано, что при нагревании в данных условиях VII не изомеризуется в III. Л. Волкова

5526 П. Способ получения 4,4'-диэфиров трифенилкарбинола. Шлоккерман, Це (Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Diäthern des Triphenylcarbinols. Schlockermann Walter, Zeh Walter). Пат. ГДР 12468, 7.12.56

Кипятят с водой или с р-рами разб. щелочей 4,4'-диэфиры трифенилхлорметана, полученные взаимодействием бензотрихлорида (I) с 10%-ным избытком фенольных эфиров (анизол, фенетол, бензилфениловый эфир) при повышенных т-рах в присутствии конденсирующих средств, напр., $ZnCl_2$ (II). К смеси 1,08 *кг* анизола и 1 *кг* безводн. II при 90—100° прикапывают при перемешивании в течение 2 час. 0,93 *кг* I, перемешивают еще 24 часа при этой т-ре, подщелачивают насыщ. р-ром Na_2CO_3, отгоняют с водяным паром избыток анизола, при этом полученный 4,4'-диметокситрифенилхлорметан переходит в 4,4'-диметокситрифенилкарбинол (III), реакционную смесь охлаждают, добавляют 10%-ную HCl для растворения карбоната Zn и отделяют III декантированием от р-ра II; для дальнейшей очистки от следов II III кипятят с водой и затем обезвоживают в вакууме. Если подщелачивают р-ром NaOH, то полученный после отгонки анизола III экстрагируют эфиром, эфирный р-р промывают водой, сушат Na_2SO_4, отгоняют эфир, получают III в виде желто-коричневого сиропа, после перекристаллизации из лигроина в кристаллич. виде. Аналогично получают 4,4'-диэтокситрифенилкарбинол. 35,5 *г* бензилфенилового эфира (IV) и 20 *г* II нагревают на водяной бане и прикапывают в течение 2 час. 18 *г* I, нагревают еще 15 час., подщелачивают разб. р-ром NaOH, отгоняют

с водяным паром избыток **IV**, декантацией отделяют воду и получают 4,4′-дибензиловый эфир трифенилкарбинола, который перекристаллизовывают из лигроина. Аналогично получают 4,4′-диизопропиловый эфир трифенилкарбинола. Л. Волкова

5527 П. Новые ассиметричные дифенилолметаны. **Ламберт** (New asymmetric diphenylol methanes. Lambert Arthur) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. США 2732406, 24.01.56

2,2′-Диокси-5,5′-диметилдифенилметаны, связанные в положении 3 с третичным атомом С *трет.*-алкильной группы с 4—8 атомами С, а в положении 3′, содержащие циклогексил, борнил, изоборнил или метил, получают взаимодействием равномолекулярных кол-в двух замещ. крезолов, строение которых соответствует общим ф-лам (I и Ia) (один X — H, другой X — CH_2OH

CH_3, X, R, OH

I R = C_4H_8-*трет*-алкил

Ia R = циклогексил, борнил, изоборнил или метил

или CH_2Cl). Эти дифенилметаны получают также р-цией 1 моля замещ. крезола общей ф-лы (I и Ia, X = H) с 1 молем CH_2O в присутствии основного катализатора или безводн. HCl и последующим взаимодействием полученного крезола, замещ. CH_2OH- или CH_2Cl-группой, с 1 молем крезола другого типа. Смесь 31,7 ч. 2,4-диметилфенола и 22,2 ч. 35%-ного р-ра CH_2O размешивают с пастой из 9 ч. $Ca(OH)_2$ и 7 ч. воды, т-ра не должна подниматься выше 35°, р-ция заканчивается в течение ~ 30 мин.; продукт подкисляют разб. CH_3COOH и извлекают эфиром, после сушки отгоняют эфир и кристаллизацией остатка из петр. эфира выделяют 2-окси-3,5-диметилбензиловый спирт, т. пл. 53—54°. 18 ч. этого спирта и 25 ч. 2-*трет*-бутил-4-метилфенола (I) смешивают и сплавляют при 90°, плав охлаждают до 30° и при перемешивании обрабатывают 5,9 ч. HCl, уд. в. 1,18, после затухания р-ции нагревают 1 час при 100°, извлекают C_6H_6, промывают водой до нейтр. р-ции и перегонкой выделяют 2,2′-диокси-3-*трет*-бутил-3′,5,5′-триметилдифенилметан, т. кип. 172—194°/0,1 *мм*, т. пл. 83—84° (из петр. эф.). Аналогичные результаты получают с I и 2-окси-3,5-диметилбензилхлоридом; аналогично получают 2,2′-диокси-3-*трет*-амил-3′,5,5′-триметилдифенилметан. Р-р 42 ч. 2-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-4-метилфенола и 29 ч. 2-окси-3,5-диметилбензилового спирта в 50 ч. петр. эфира с 0,5 ч. конц. HCl кипятят при размешивании 3 часа при 60°, выливают в эфир, промывают водой и перегонкой выделяют 2,2′-диокси-3-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-3′,5,5′-триметилдифенилметан, т. кип. 170—184°/0,1 *мм*. 41 ч. I суспендируют в 14 ч. NaOH и 20 ч. воды, приливают 25 ч. 35%-ного CH_2O и перемешивают с прибавлением CH_3OH в кол-ве, достаточном для полного растворения, после 16 час. стояния выливают в воду и переводят осевшее масло в эфир, эфирный р-р промывают водой и перегонкой выделяют 2-окси-3-*трет*-бутил-5-метилбензиловый спирт, масло. Р-р 30 ч. этого спирта в 25 ч. C_6H_6 обрабатывают 30 ч. 2-циклогексил-4-метилфенола и 6 ч. конц. HCl, размешивают 2 часа при 50—60° и 16 час. при 20°, отстоявшееся масло переводят в 20 ч. C_6H_6 и отгоняют 2,2′-диокси-3-*трет*-бутил-3′-циклогексил-5,5′-диметилдифенилметан, т. кип. 210—222°/0,4 *мм*; из 2-*втор*-бутил-4-метилфенола получают также 2-окси-3-*втор*-бутил-5-метилбензиловый спирт (II), масло. 40 ч. II в 100 ч. эфира размешивают 16 час. при 0° с 250 ч. конц. HCl, извлекают эфиром, эфирный р-р сушат, прибавляют 31 ч. I и через 16 час. перегонкой выделяют 2,2′-диокси-3-*трет*-бутил-3′-*втор*-бутил-5,5′-диметилдифенилметан, т. кип. 178—180°/0,02 *мм*. Из II и 2-изоборнил-4-метилфенола получают 2,2′-диокси-3-*трет*-бутил-3′-изоборнил-5, 5′-диметилдифенилметан, т. кип. 176—220°/0,05 *мм*. Получаемые в-ва применяют в качестве противостарителей для масел, жиров и восков, подвергающихся под действием O_2 порче. В. Уфимцев

5528 П. Улучшения в области получения новых производных бензофенона. **Дей, Хаслн, Форстер** (Perfectionnements relatifs à la préparation de nouvelles benzophénones. Day Harold M., Hasln Victor, Forster Warren Schuman) [American Cyanamid Co.]. Франц. пат. 1098344, 22.07.55 [Teintex, 1956, **21**, № 2, 159 (франц.)]

Производные бензофенона общей ф-лы *п*-RO—$—C_6H_3(OH)—CO—C_6H_4XZ$ (I) (R — алкил с 1—4 атомами С, X и Z — атомы H, галоиды, алкилы или алкоксигруппы с 1—4 атомами С (Z — также OH), применяемые для защиты волокон и других изделий из полиэфирных смол от пожелтения под действием УФ-лучей, получают конденсацией (при т-ре между 0 и 50°, предпочтительно между 20 и 50°, и в присутствии катализаторов типа $AlCl_3$) соединений C_6H_4XZ и $ROC_6H_3(OR')$-COZ', где R′ — алкил, Z′ — галоид, а X, Z и R имеют вышеуказанные значения и находятся в тех же положениях, что и в ф-ле I. Я. Кантор

5529 П. Продукты конденсации нафтеновых кислот с фенолами и способ их получения. **Брандес, Хамфри** (Condensation product of naphthenic acids and phenols and methods of making same. Brandes Oliver L., Humphrey Earl L.) [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2731491, 17.01.56

Смесь нафтеновых к-т (НК) и по крайней мере одного фенола (Ф) ф-лы R_5C_6OH (R — H или алкил с 1—12 атомами С; причем по крайней мере один R — H), напр., *м*- или *п*-крезол, 2,6-ди-(*трет*-бутил)-4-метилфенол, или нафтолов, или *бис*-фенолов (с мостиками —S—, —SS— или —CR_2—), прибавляют к катализатору Фриделя — Крафтса в р-рителе при т-ре ⩾ 149° и кипятят до завершения р-ции; лучшие результаты получаются при соотношениях на 1 моль НК 1—2,7 моля Ф и 0,05—0,25 моля катализатора. Смесь 400 *г* НК с мол. в. ~ 292, 400 *г* *п*-крезола, 64 *г* $AlCl_3$ и 1500 *мл* р-рителя Стоддарда медленно кипятят (149—177°) при размешивании 5 час. и выливают на смесь льда с конц. HCl; слой р-рителя для удаления Al-соединений несколько раз промывают 10—15%-ной HCl, а затем водой до нейтр. р-ции, р-ритель отгоняют с паром и перегонкой выделяют продукт с мол. в. 427. Приведены аналогичные примеры получения продуктов конденсации с применением изопропилфенола, *м*- и *п*-крезолов, октилфенола или технич. смесей гомологов фенола. Продукты конденсации пригодны в качестве промежуточных в-в для получения моющих средств из минер. масел или для получения смазочных в-в. В. У.

5530 П. Способ получения ароматических карбоновых кислот. **Рекке, Блазер, Штейн, Ширп** (Verfahren zur Herstellung aromatischer Carbonsäuren. Raecke Bernhard, Blaser Bruno, Stein Werner, Schirp Hubert) [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 945627, 12.07.56

Ароматические карбоновые к-ты, в особенности терефталевую к-ту (I), получают нагреванием при высокой т-ре (~350—550°) щел. солей бензолдикарбоновых к-т, не содержащих карбоксильных групп в пара-положении, в присутствии катализаторов, содержащих Cd, и лучше в атмосфере CO_2. В автоклаве с мешалкой смесь 150 *г* фталевого ангидрида, 140 *г* безводн. поташа и 10 *г* CdO нагревают 6 час. при 400°/190 *ат* (начальное давление CO_2 50 *ат*), по охлаждении получают 249 *г* продукта. 100 *г* продукта растворяют кипячением с 600 *мл* воды, осадок промывают, фильтрат и промывные воды подкисляют HCl (к-той) и выпавшую к-ту несколько раз извлекают по 500 *мл* кипящей воды; в остатке — I, выход 77,4%. Приведено еще 25 различных примеров получения I, с выходами 6,5—82,1%, с приме-

нением в качестве исходных в-в фталевого ангидрида, фталата Na и K, изофталата K и смесей его с фталатом K и различных форм Cd. В обогреваемой газом, вращающейся печи (емк. 130 *л*), заполненной фарфоровыми шарами (диам. 5 *см*), 30 *кг* фталата K смешивают с 1,5 *кг* CdO, нагревают 3 часа до 400° и 4 часа при 400° с пропусканием CO_2; из продукта р-ции выделяют в осадке **I**, выход 80%, а из маточного фильтрата смесь бензойной и тримезиновой к-т, общий выход ~ 4%.
В. Уфимцев

5531 П. **Способ получения алкилированных в ядро ароматических аминов. Штро, Эберсбергер, Хаберланд** (Verfahren zur Herstellung von kernalkyllerten aromatischen Aminen. Stroh Rudolf, Ebersberger Josef, Haberland Hans) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 951501, 31.10.56

Ароматич. амины вводят в р-цию с олефинами в присутствии Al или Al-сплава при нагревании под давлением (200—350°/100—200 *ат*). Получаемые алкилированные ароматич. амины пригодны в качестве промежуточных продуктов для различных целей. 300 *г* свежеперегнанного анилина (I), 7,5 *г* Al-бронзы, 0,3 *г* $HgCl_2$ после удаления воздуха нагревают с C_2H_4 3 часа при 200°, образующийся H_2 удаляют и нагревают до 300°, вводят C_2H_4 до давл. 170 *ат*, через 6 час. поглощается ~ 170 *г* C_2H_4, после чего перегонкой с водяным паром, извлечением C_6H_6 и перегонкой органич. слоя выделяют 377,7 *г* 2,6-диэтиланилина (II), т. кип. 240—244°; из 300 *г* *м*-толуидина, 6 *г* Al-бронзы, 0,3 *г* $HgCl_2$ (3,5 часа, 340—350°, C_2H_4 до давл. 200 *ат*) — продукт присоединения 2 молей C_2H_4 к 1 молю *м*-толуидина, выход 83%, т. кип. 112—114°/3,5 *мм* (ацетильное производное, т. пл. 153—154°); из *п*-толуидина аналогично получают 2,6-диэтил-4-метиланилин, т. кип. 113—115°/4,5 *мм* (ацетильное производное, т. пл. 167°); из 1 моля *несимм-м*-ксилидина и 1 моля C_2H_4 — 6-этил-2,4-диметиланилин, т. кип. 102—104°/3,5 *мм* (ацетильное производное, т. пл. 156°, из разб. сп.); из 8 *кг* **I**, 140 *г* Al-порошка и C_2H_4 получают смеси переменного состава (в зависимости от условий) с преобладанием 2-этиланилина (III) (т. кип. 78—80°/5 *мм*; ацетильное производное, т. пл. 114—116°; бензоильное производное, т. пл. 153—154°) или II; из I и циклогексена — 2-циклогексиланилин, т. кип. 125°/2,5 *мм* (ацетильное производное, т. пл. 101—102°); из III и бутилена — 2-этил-6-бутиланилин, выход 30%, т. кип. 129°/10 *мм*, бензоильное производное, т. пл. 195—196°; из 200 *г* **I**, 10 *г* AlNi-сплава и 1 *г* $HgCl_2$ (4,5 часа, 340—350°, C_2H_2 до давл. 200 *ат*) — **III** и **II**.
В. Уфимцев

5532 П. **Клешнеобразующие соединения, содержащие монофенилалкиленполиаминополикарбоновые кислоты и их соли. Берсуэрт** (Metal ion chelating compounds consisting of monophenyl alkylene polyamino polycarboxylic acids and salts. Bersworth F. C.). Англ. пат. 719901, 8.12.54

Предложен ряд способов синтеза в-в общей ф-лы C_6X_5—$[N(A)$—R—$]_nNA_2$ (n = 1—5; A—CH_2COOMe или CH_2CH_2COOMe, где Me — H, щел. металл, аммоний, замещ. аммоний; X — H, OH, галоид, алкил или алкоксил, причем от 1 до 3 X — галоид), применяющихся в качестве реагентов для получения клешнеобразных комплексов с металлами. $NO_2C_6H_4Cl$ конденсируют с $H_2N(CH_2)_2NH_2$, полученное соединение карбоксиметилируют действием $ClCH_2COONa$, либо смеси NaCN и CH_2O с образованием N-(*п*-нитрофенил)-этилендиаминотриуксусной к-ты, в которой затем NO_2-группу известными методами замещают на Cl или OH-группу. Полученные соединения можно затем хлорировать в ядро. 2,4,6-Трихлоранилин конденсируют с хлорэтиламинодиуксусной к-той, а продукт р-ции карбоксиметилируют действием $ClCH_2COONa$, получая 2,4,6-трихлорфенилэтилендиаминотриуксусную к-ту. Аналогично получены: N-(1,6-дихлор-4-метилфенил)-этилендиаминотриуксусная к-та, *п*-хлорфенилпропилендиаминотриуксусная к-та, *п*-хлорфенилдиэтилентриаминотетрауксусная к-та и ряд других соединений.
Л. Герман

5533 П. **Ароматические аминокетоны** (Aromatic amino-ketones) [F. Hoffman-La Roche & Co. Akt.-Ges.]. Австрал. пат. 164700, 8.09.55

Ароматич. аминокетоны общей ф-лы (**Iа** и **Iб**): 2,3,4-$R^1R^2R^3{=}C_6H_2$—$CH{=}CH$—CO—$C_6H_4OR^4$ (**Iа** R^1, R^2 и R^3—H, галоид, низший алкоксил или нитрогруппа; $R^4 = R^5 - R^6$; R^5 — низший алкилен; R^6 — вторичная аминогруппа, связанная с низшим алкиленом своим атомом N) получают р-цией щел. солей оксифенилстирилкетонов общей ф-лы **Iб** (R^1, R^2 и R^3 как указано выше; R^4 — щел. металл) с галоидными алканами, содержащими остаток вторичного амина и соответствующими общей ф-ле $X - R^5 - R^6$ (X — галоид). Указано также получение солей **Iа**.
В. Уфимцев

5534 П. **2-хлор-4-нитрофенилдиметилфосфат. Флетчер** (2-Chloro-4-nitrophenyl dimethyl phosphate. Fletcher John H.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 515665, 16.08.55

Реакцией диметилхлорфосфата с 2-хлор-4-нитрофенолятом щел. металла получают и выделяют 2-хлор-4-нитрофенилдиметилфосфат. В частности, указано проведение р-ции: а) при ~ 30—150°, и б) в присутствии р-рителя.
В. Уфимцев

5535 П. **Способ получения смешанных эфиров ароматических дикарбоновых кислот. Клейне, Мацура, Вилот** (Verfahren zur Herstellung von Mischestern aromatischer Dicarbonsäuren. Kleine Johannes, Macura Carl, Wiloth Fritz) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 950283, 4.10.56

Смешанные эфиры дикарбоновых к-т, содержащие в качестве спиртовых компонент, с одной стороны, остаток многоатомного спирта, а с другой — остаток одноатомного спирта, получают нагреванием (до 300°) металлич. солей моноалкильных эфиров ароматич. дикарбоновых к-т с полиметиленхлоргидрином в присутствии органич. разбавителей (эфиров, напр., дифеноксида (I) или смесей эфиров с другими органич. разбавителями), а также при размешивании. 120 *г* K-соли монометилового эфира (или Na-соли моноэтилового эфира) **II** (**II** — терефталевая к-та) и 185 *мл* свежеперегнанного этиленхлоргидрина (**III**) в 130 *мл* **I** (или 150 *мл* β-нафтолметилового эфира) нагревают 8—10 час. при 180°, фильтруют и удаляют в вакууме **III**, после прибавления C_6H_6 осаждают петр. эфиром, отфильтровывают, многократно промывают петр. эфиром, сушат, растворяют в C_6H_6 и дважды фильтруют через нейтр. Al_2O_3, получают смешанный этиленгликольметиловый эфир **II**, выход 82—85%, т. пл. 82° (из C_6H_6) или этиленгликольэтиловый эфир **II** соответственно. Из K-соли монометилового эфира **II** и пропиленхлоргидрина-1,2, получают смешанный пропиленгликольметиловый эфир **II**, т. пл. 74—75°. Из K-соли монометилового эфира *п*-фенилендиуксусной к-ты и **III** получают смешанный этиленгликольметиловый эфир *п*-фенилендиуксусной к-ты, т. кип. 177°/0,001 *мм*.
В. Уфимцев

5536 П. **Способ получения производных кумарона. Данн** (Verfahren zur Herstellung von Cumaronderivaten. Dann Otto). Пат. ФРГ 952980, 22.11.56

4,7-Диалкокси-6-оксикумароны получают р-цией 3-оксо-4,7-диалкокси-6-оксикумаранов с NH_2OH, восстановлением полученного оксима и отщеплением NH_3 из образовавшегося амина. Смесь из 42 *г* 3-оксо-4,7-диметокси-6-оксикумарана (I), 750 *мл* чистого CH_3OH, р-ра 36 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в небольшом кол-ве воды и 48 *г* тонкорастертого безводн. ацетата Na размешивают 10 час. при 40—50° и 10 час. при 20°, отфильтровывают

осадок оксима и промывают водой для удаления минер. солей. Упариванием фильтрата в вакууме и разбавлением водой выделяют дополнительное кол-во оксима I, общий выход 37 *г*, т. разл. 198° (из сп. или водн. CH_3OH). В суспензию 30 *г* оксима I в 600 *мл* абс. спирта и 80 *мл* лед. CH_3COOH при 40—50 при размешивании в течение 4 час. вносят по частям 1,5 *кг* 2,5%-ной амальгамы Na и одновременно приливают лед. CH_3COOH, поддерживая кислую р-цию. Смесь размешивают еще 12 час. при 20°, отделяют Hg, и осадок выпавших солей растворяют прибавлением воды. Hg промывают встряхиванием с водой, а затем с ацетоном. Соединенные р-ры, содержащие соль 3-амино-4,7-диметокси-6-оксикумарона, почти полностью упаривают в вакууме, разбавляют 500 *мл* воды и кипятят 2 часа, р-р извлекают эфиром, отгоняют р-ритель и 2-кратной перегонкой маслообразного остатка в вакууме выделяют 14 *г* 4,7-диметокси-6-оксикумарона, т. кип. 145°/1,2 *мм*, $n^{22}D$ 1,5721. 4,7-Диалкокси-6-оксикумароны являются промежуточными продуктами для синтеза келлина и родственных соединений.

В. Уфимцев

5537 П. Способ получения алкенилпиридинов. Мейхан (Process for the production of alkenyl pyridines. Mahan John E.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2728770, 27.12.55

Алкилпиридин (I) подвергают каталитич. дегидрогенизации, катализат делят на 2 порции: элкенилпиридин и смесь непрореагировавшего I с небольшим кол-вом полимеризующегося алкенилпиридина; смесь полимеризуют, отделяют образовавшийся полимер от I и возвращают отделенный I в зону дегидрогенизации.

О. Магидсон

5538 П. Способ получения продуктов полимеризации синильной кислоты. Гёц (Verfahren zur Herstellung von festen Polymerisationsprodukten der Blausäure. Götz Franz) [Röhm & Haas G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 950911, 18.10.56

Твердые продукты полимеризации (ПП) HCN получают с применением в качестве катализаторов водн. р-ров солей циановой к-ты (I), обладающих щел. р-цией, а также смеси с другими щел. катализаторами; смешанные катализаторы могут быть применены также для непрерывной полимеризации HCN, причем последняя при этом значительно ускоряется. Смесь 1,5 *кг* HCN, 0,09 *кг* NH_4-соли I и 2,97 *кг* воды нагревают при размешивании до 40°, 15 мин. при 40°, еще через 145 мин. полимеризация заканчивается; фильтруют и сушат, получают 1,38 *кг* нерастворимого в воде ПП, а упариванием фильтрата выделяют 0,09 *кг* растворимого в воде ПП. Приведены также примеры с применением K-соли I и $Ca(OH)_2$.

В. Уфимцев

5539 П. 2-Метил-4-амино-5-ацетаминометилпиримидин и способы его получения. Томита, Уео, Такэда, Такамидзава, Маэда (2-méthyle-4-amino-5-acétaminométhyle-pyrimidine et procédés de preparation. Tomita Masao, Uyeo Shojiro, Takeda Kenichi, Takamizawa Akira, Maeda Ryozo) [Shionogi & Co. Ltd.]. Франц. пат. 1108121, 9.01.56

2-Метил-4-амино-5-ацетаминометилпиримидин (I), важный промежуточный продукт при получении витамина B_1, получается при р-ции *транс*-алкокси(или аралкокси)метилен-β-алкокси(или аралкокси)пропионитрила с ацетамидином или ацетиминоэфиром, NH_3 и конденсирующим агентом. Можно также исходить из *цис*-изомера, который под действием NaOH в водн. CH_3OH или C_2H_5OH (1 : 1) переходит в *транс*-изомер. Если исходным в-вом служит смесь обоих геометрич. изомеров, образуется 2,7-диметил-5,6-дигидропиримидо(4,5-*d*)пиримидин (т. пл. 104—106°, пикрат, т. пл. 202—203°), который при продолжении р-ции гидролизуется с образованием I. 14 *г* хлоргидрата ацетиминоэфира вводят в р-р C_2H_5ONa (140 *мл* C_2H_5OH и 14 *г* Na), добавляют 10 *г* *транс*-α-бензилоксиметилен-β-этоксипропионитрила, взбалтывают 2 часа с охлаждением, потом 2 часа при 40°, после чего нейтрализуют 0,2 *г* Na, отделяют NaCl и оставляют на некоторое время. После отгонки р-рителя в вакууме кристаллич. остаток обрабатывают C_6H_6, нерастворимый остаток высушивают и растворяют в 30 *мл* CH_3OH, р-р при охлаждении насыщают NH_3, отгоняют CH_3OH, остаток нагревают 2 часа при 40° с 10 *мл* 10%-ного водн. NaOH, оставляют на некоторое время и отделяют выпавшие кристаллы I (полугидрат, т. пл. 203—204°); из маточного р-ра после обработки 50%-ной водн. NaOH выделяют дополнительное кол-во I. Общий выход 4,4 *г*. При кислотном или щел. гидролизе (напр., нагреванием на водяной бане 5 *г* продукта со смесью из 200 *мл* спирта и 15 *мл* 20%-ной HCl) I почти количественно переходит в 2-метил-4-амино-5-аминометилпиримидин, т. пл. 265° (разл.).

Я. Кантор

5540 П. Производные β- и γ-карболинов (Derivatives of β- and γ-carbolines) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 721171, 29.12.54

1,2,3,4-Тетрагидро-β- (Т-β-К) и γ-карболины (Т-γ-К) общей ф-лы (I), применимые в качестве антигистаминных средств (X—H или галоид; R — алкил, аминоалкил, алкилмеркаптоалкил, аралкил или одноядерный арил или ароматич. одноядерный гетероциклич. остаток, связанный непосредственно или через

алкиленовый мостик; R′ и R″ — одинаковые или различные заместители: H или C_1—C_4-алкил; $m + n = 3$), получают: а) р-цией соответствующих соединений, содержащих щел. металл вместо R, с галоидными соединениями или реакционноспособными эфирами спиртов или фенолов, соответствующими остатку R; б) р-цией N,N-замещ. фенилгидразинов с солью N-алкилпиперидона-4 в р-ре минер. к-ты с образованием Т-γ-К ($n = 1$, $m = 2$); в) конденсацией триптамина, замещ. у индольного атома N, с CH_2O или CH_3CHO с замыканием кольца и образованием Т-β-К ($n = 2$, $m = 1$). Примеры: а) хлоргидраты I (I — N-фенил-N-бензилгидразин) и N-метилпиперидона-4 кипятят в спирт. HCl, получают 2-метил-5-бензил Т-γ-К (II), выделяемый в форме хлоргидрата; б) II в форме сульфата или соли с 1,5-нафталиндисульфокислотой получают прибавлением метилиминодиэтилдипропионата к р-ру C_2H_5ONa в спирте, отгонкой спирта в вакууме, кипячением остатка с разб. H_2SO_4 до окончания выделения CO_2 и дальнейшим кипячением полученного продукта с I и H_2SO_4; в) аналогично N,N-дифенилгидразин превращают в 2-метил-5-фенил-Т-γ-К; г) 2-метил-Т-γ-К (получен из хлоргидрата фенилгидразина и хлоргидрата N-метилпиперидона-4) кипятят с $NaNH_2$ в ксилоле, полученное Na-производное кипятят с диэтиламиноэтилхлоридом в ксилоле с образованием 2-метил-5-диметиламиноэтил-Т-γ-К, описано также получение его малеата; д) метансульфонат N-(*n*-хлорбензил)-N-(*n*-хлорфенил)-гидразина превращают, как описано в примере «а», в 2-метил-8-хлор-5-(*n*-хлорбензил)-Т-γ-К, выделяемый в форме хлоргидрата или метансульфоната; е) аналогично хлоргидрат N-(пиридил-2′)-N-фенилгидразина дает 2-метил-5-(пиридил-2′)-Т-γ-К, а N-*н*-бутил-N-фенилгидразин — 2-метил-5-*н*-бутил-1,2,3,4-тетрагидро-γ-карболин, малеат которого описан; ж) 1-метил-Т-β-К метилируют CH_2O и HCOOH и полученное 1,2-диметилпроизводное обрабатывают аналогично примеру «г», получают 1,2-диметил-9-диметиламиноэтил-Т-β-К,

описана его соль с 1,5-нафталиндисульфокислотой; з) 1-бензилтриптамин (из I и диэтилацеталя γ-аминобутиральдегида) нагревают с CH_3CHO в разб. HCl, получают 1-метил-9-бензил-Т-β-К. Последний метилируют в положение 2 действием CH_2O и HCOOH, описан пикрат этого метилпроизводного; и) N-(*п*-хлорбензил)-N-фенилгидразин при обработке аналогично примеру «а» дает 2-метил-5-(*п*-хлорбензил)-Т-γ-К; к) аналогично получен 2-метил-8-хлор-9-(*п*-метоксибензил)-Т-γ-К и из N-этилмеркаптоэтил-N-фенилгидразина — 2-метил-9-(β-этилмеркаптоэтил)-Т-γ-К, описан его малеат; л) из N-(α-пиридилметил)-N-фенилгидразина аналогично получают хлоргидрат 2-метил-5-(α-пиридилметил)-Т-γ-К. N,N-дизамещ. гидразины получают восстановлением оснований Шиффа, полученных из *п*-хлоранилина (III) и *п*-хлорбензальдегида (IV), анилина (V) и IV, III и анисового альдегида или V и α-формилпиридина, обработкой HNO_2 полученных продуктов и восстановлением введенной нитрозогруппы. N-(пиридил-2)- и N-этилмеркаптоэтил-N-фенилгидразины получают нитрозированием и восстановлением 2-фениламинопиридина (из V и 2-бромпиридина) и этилмеркаптоэтиланилина (из V и β-хлордиэтилсульфида). В. Уфимцев

5541 П. **Способ загрузки реакционных печей для каталитического гидрирования окиси углерода. Роттиг, Вишерман** (Verfahren zur Füllung von Reaktionsöfen für die katalytische Kohlenoxydhydrierung. Rottig Walter, Wischermann Walter) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 933448, 29.09.55

Способ касается загрузки трубчатых печей высотой >4 *м*, в частности 4—20 *м*, восстановленными осажденными катализаторами, в особенности из Fe, Co или Ni, с размером зерна 0,5—7, в частности 1—6 *мм*, с удалением пыли из катализаторов непосредственно перед загрузкой с помощью просеивающего приспособления (ПП). Способ отличается тем, что у ПП впускной патрубок перед ситом имеет сечение, равное 0,8—0,1 сечения загрузочного патрубка после сита; во время загрузки печи через ПП пропускают слабую струю газа (скорость 1—50, предпочтительно 5—25 *см/сек*). Трубы, в которых протекает синтез, заполнены жидкостью (предпочтительно углеводородными продуктами гидрирования CO), уровень которой в трубах во время загрузки их катализатором не должен подниматься выше 10 *см*, предпочтительно 100 *см*, от верхнего края труб; по завершении загрузки избыточный катализатор из верха реакционных труб отсасывается струей инертного газа. Приложены 3 схемы ПП. Я. Кантор

5542 П. **Получение ароматических углеводородов и их производных** (Production of aromatic hydrocarbons and derivatives thereof) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 735300, 17.08.55

Катализатор процесса с атомным соотношением Zn : Fe : Cr = 80 : 20 : 100 получают осаждением NH_3 водн. р-ра $Zn(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$ и CrO_3. Осадок сушат, прокаливают при 350°, таблетируют с графитом и перед применением восстанавливают H_2 при 400°. Катализатор с атомным соотношением Cd : Cr = 1 : 1 получают осаждением водн. р-ра нитратов водн. р-ром $NaHCO_3$. Осадок прокаливают при 400° и таблетируют с графитом. Ю. Голынец

5543 П. **Процесс получения дициклопентадиенилжелеза** (Process for the preparation of dicyclopentadienyliron) [Du Pont de Nemours & Co.]. Англ. пат. 737780, 28.09.55

Пирофорный FeO-катализатор для получения дициклопентадиенилжелеза готовят разложением при нагревании Fe^{2+}-соли H_2CO_3 или незамещ. насыщ. карбоновой к-ты с ≤6 атомами C (муравьиной, щавелевой), напр., в инертной атмосфере. Применяют смешанные оксалаты $FeNH_4$, FeCd, FeZn, FeSn. Ю. Голынец

5544 П. **Способ каталитического гидрирования окиси углерода. Роттиг** (Verfahren zur katalytischen Kohlenoxydhydrierung. Rottig Walter) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 939448, 23.02.56

Гидрирование проводят при ~195—233° и давл. ~10—20 *ат* над неподвижным Fe-катализатором с величиной зерна 0,5—1 *мм* при скорости синтез-газа через слой катализатора 10— >1000 *л/час* на 1 *л* катализатора, восстановленного, предпочтительно при т-рах между 200 и 350° и скорости газа-восстановителя (H_2) ~60—100 *см/сек* (в холодном состоянии и прямолинейном потоке). Предпочтительны замкнутый процесс с частичной рециркуляцией в реактор остаточных газов и пропускание синтез-газа через слой катализатора снизу вверх. Кол-во O-содержащих соединений (наряду с углеводородами) в продуктах р-ции превышает 45 вес.%. Указаны состав, размер зерен и условия восстановления катализаторов. Наилучшие результаты получены на катализаторе с величиной зерна 0,5—1 *мм*: после 200 час. работы при 218° прореагировало 69% CO. Удовлетворительные результаты получены и на катализаторе с величиной зерна 1—2 *мм* (52% прореагировавшей CO), тогда как с более грубыми катализаторами кол-во прореагировавшей CO не превышало 41% даже при повышении т-ры на ~30°. В 1-м случае выход O-содержащих продуктов был на 20% выше, чем в опытах с катализаторами с величиной зерна 2—3 и 3—4 *мм*. Я. Кантор

См. также: Парафины, алкилирование 5979. Ацетилен, свойства 4487, 4504—4509. Винилариловые эфиры 4569. Акрилонитрил, свойства 4502. Ароматич. углеводороды, окисление 4489. Алкилнафталины 4567. 2,6-лутидин, синтез 4606. Алкилпиридины 4602. Пиридин, C-ацилирование 4605. Пиперидин, производные 4597, 4598. Винилтиофены, синтез 4589. Кремнийорганич. соединения 4682—4684

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

5545. **Дисперсные красители, их развитие и применение. Форнесс** (The disperse dyes — their development and application. Fourness R. K.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1956, **72**, № 11, 513—527 (англ.)
Обзор. Библ. 64 назв. В. У.

5546. **Фторированные аминоантрахиноновые красители. Дикки, Таун, Блум, Тейлор, Уоллес, Сагал, Мак-Колл, Хедберг** (Fluorinated aminoanthraquinone dyes. Dickey J. B., Towne E. B., Bloom M. S., Taylor G. J., Wallace D. J., Sagal John, Jr, McCall M. A., Hedberg D. G.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 2, 209—213 (англ.)

С целью получения антрахиноновых красителей для ацетатного шелка, обладающих высокими прочностями к свету (ПС) к действию обесцвечивающих газов (ПГ), исследованы F-содержащие красители двух типов: содержащие атомы F в алкильной цепи у аминогруппы, общей ф-лы (I) и содержащие CF_3-группу, общей ф-лы II (n = 2—4). I являются красителями от розового (Р) до фиолетового (Ф) цвета, их получают нагреванием лейкохинизарина (1,4,9,10-антратетрола) (III) с соответствующими фторалкиламинами и последующим окислением полученного лейкосоединения I. В качестве фторалкиламинов применены в-ва общей ф-лы RNH_2 (IV), у которых R = а) CF_3CH_2; б) CHF_2CH_2; в) $CF_3CH(CH_3)$; г) $CHF_2CH_2CH_2$; д) $CH_3CF_2CH_2$;

е) $CH_3CF_2(CH_2)_3$; $CF_3CH_2CH_2NH_2$ с **III** красителей не образует. Таким образом получены следующие **I** (указаны заместитель, цвет окраски, ПС и ПГ по 5-балльной системе: превосходная 5, очень хорошая 4, хорошая 3, умеренная 2, плохая 1): **Iа**, Р-Ф, 5,5; **Iб**, красно (К)-Ф, 5,5; **Iв**, К-Р, 5,5; **Iг**, Ф, 3,2; **Iд**, К-Ф, 3,3; **Iе**, сине (С)-Ф, 2,3; NH_3, Р-Ф, 3,3; $C_2H_5NH_2$, Ф-С, 3,2; $HOCH_2CH_2NH_2$, Ф-С, 3,2. Исследованы также свойства исходных

[Структурная формула: 1-NHR-2-R′-4-OR″-антрахинон]

I R — алкил, R′ = R″ = H;

II R = H; R′ = CF_3; R″ = $C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$

фторалкиламинов. **II** (R — CF_3) получены кипячением 1-амино-4-бром-2-трифторметилантрахинона (**V**) с *о*- или *п*-(оксиполиэтокси)-анилинами в течение 1,5 часа в амиловом спирте (**VI**) в присутствии CH_3COOK и небольшого кол-ва $CuSO_4$; они являются яркими синими красителями для ацетатного шелка и обладают выдающимися ПС и ПГ. Получены следующие **II** (приведены R′, *n*, положение оксиполиэтоксигруппы в фенильном остатке, интенсивность и тон окраски красителя на ацетатном шелке, ПС и ПГ): **IIа**, CF_3, 4, *п*-, 5, темно (Т)-С, 5,3; **IIб**, CF_3, 3, *п*-, 4, голубой, 5,3; **IIв**, CF_3, 3, *о*-, 3, голубой, 3,3; **IIг**, $CONH_2$, 3, *п*-, 4, Т-С, 3,2; **IIд**, CN, 3, *п*-, 2, чистый С-зеленый, 3,3; **IIе**, SO_2CH_3, 3, *п*-, 1, слабый серо-зеленый, 2,3; **IIж**, SCH_3, 3, *п*-, 2, тупой Т-С, 3,2; **IIз**, CH_3, 2, *п*-, 1, тупой слегка Ф-С, 3,2. **II** (R — CF_3) по яркости и прочностям превосходят **II** (R не CF_3); наибольшей интенсивностью окраски отличается **IIа**. Смесь 35,8 *г* хинизарина, 14,5 *г* **III** и 24,8 ч. **IVа** в 400 *мл* бутилового спирта (**VII**) нагревают 8 час. при 150—160° под давлением, избыток **IVа** отгоняют, прибавляют 200 *мл* **VII**, лейкосоединение красителя окисляют воздухом в течение 6 час. при кипении, ~50% **VII** отгоняют, а остаток выливают в 12-кратный объем воды, получают **Iа**, выход 97%, т. пл. 158—160° (из ксилола). 2,42 *г* **III**, 0,85 *г* **IVб** кипятят 20 час. в 15 *мл* C_2H_5OH, прибавляют несколько капель пиперидина и несколько кристаллов ацетата Cu и окисляют воздухом 7 час. при кипении, получают **Iб**, выход 89%, т. пл. 141—142° (из **VII**). 2,42 *г* **III**, 2,03 *г* **IVб** в 20 *мл* **VI** нагревают 6 час. в запаянной трубке при 125—135°, прибавляют немного пиперидина и ацетата Cu и окисляют воздухом 7 час. при 100°, по охлаждении отфильтровывают продукт, удаляют из него **Iб** извлечением C_2H_5OH, **VI** и CCl_4, получают 1,4-*бис*-(2,2′-дифторэтиламино)-антрахинон, т. пл. 242—243°. 2,42 *г* **III**, 1,14 *г* **IVд** в 40 *мл* **VII** кипятят 7 час., по охлаждении прибавляют 5 *мл* воды и 2,31 *г* $NaBO_3 \cdot 4H_2O$, нагревают 2 часа, выливают на 600 *мл* горячей воды, после отгонки **VII** отделяют **Iд**, выход 60%, т. пл. 135—138° (из сп.). 2,42 *г* **III**, 1,41 *г* **IVв** в 20 *мл* **VII** нагревают в запаянной трубке 24 часа при 150°, прибавляют 3 *мл* воды и 2,31 *г* $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ и размешивают 3 часа при 90—95°. Разбавлением 400 *мл* горячей воды выделяют **Iв**, выход 75%, т. пл. 143—145° (из ксилола). 1,2 *г* **III** и 0,5 *г* **IVг** кипятят 18 час. в 50 *мл* **VII**, по охлаждении прибавляют 5 *мл* воды и 1,2 *г* $NaBO_3 \cdot 4H_2O$, кипятят 1 час, выливают в 1 *л* 5—10%-ной HCl, отделяют **Iг** и кристаллизуют из **VII**. 1,4 *г* **III** и 0,75 *г* **IVе** кипятят 17 час. в 20 *мл* **VII**, по охлаждении прибавляют 3 *мл* воды и 1,34 *г* $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ и нагревают 3 часа, выливанием в горячую воду выделяют **Iе**, выход 43%, т. пл. 128—130° (из сп.). 450 *г* 28%-ного NH_4OH и 1 *г* вспомогательного в-ва Nacconol NR охлаждают до —20°, прибавляют 134 *г* 2-хлор-1,1,1-трифторэтана, т. кип. 6° (или 2-бром-1,1,1-трифторэтана), и нагревают 29 час. при 185—190° под давлением, затем охлаждают до 0—5° и перегонкой в колбе с насадочной колонкой высотой 61 *см* выделяют **IVа**, выход 53%, т. кип. 35—36°. Аналогично получают **IVб**, т. кип. 68—69° (и 2,2,2′,2′-тетрафтордиэтиламин, т. кип. 122—123°); **IVг**, т. кип. 92—94°, $n^{20}D$ 1,3650 и 3,3,3′,3′-тетрафтордипропиламин, т. кип. 91—94°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,3744; **IVд**, т. кип. 76—77°, $n^{25}D$ 1,3622; **IVе**, т. кип. 125—130°, $n^{25}D$ 1,3864, и небольшое кол-во 4,4,4′,4′-тетрафтордипентиламина, т. кип. 190—240°, $n^{25}D$ 1,3920. 30 *г* трифторацетона, 18,8 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 22 *г* ацетата Na в 100 *мл* воды нагревают 6 час. при 90—100° под давлением, по охлаждении извлекают эфиром и перегонкой экстракта выделяют оксим трифторацетона, выход 70%, т. кип. 90—106°. 24 *г* этого оксима в эфирном р-ре гидрируют 15 час. под давл. H_2 140 *ат* (в конце давление падает до 8 *ат*), после сушки $CaSO_4$ насыщением HCl (газ) выделяют хлоргидрат **IVв**, выход 30%, основание **VIв**, т. кип. 46—47°, $n^{20}D$ 1,3210. 24,3 *г* 3-хлор-1,1,1-трифторпропана и 37 *г* фталимида калия нагревают 20 час. при 180—200° под давлением, получают N-(3,3,3-трифторпропил)-фталимид, т. пл. 112—113° (из лигроина). Гидролизом его конц. HCl 24 часа при 200° под давлением, разложением 50%-ным р-ром KOH и перегонкой выделяют **IVж**, т. кип. 67°, $n^{20}D$ 1,3316. 1200 *г* 2-метилантрахинона, 1250 *г* SO_2Cl_2 и 37,5 *г* J_2 в 1660 *мл* сухого $C_6H_5NO_2$ кипятят 18 час. при размешивании, отгоняют избыток SO_2Cl_2 и по охлаждении выделяют 1-хлор-2-метилантрахинон, выход 56%, т. пл. 158—159,5° (из лед. CH_3COOH). 1735 *г* 1-хлор-2-метилантрахинона в 1700 *мл* безводн. *о*-дихлорбензола хлорируют Cl_2 56 час. при 170—175° при облучении 200-ваттной лампой накаливания (пока проба продукта, промытого CH_3OH, не будет плавиться при 185—195°), по охлаждении отфильтровывают и кристаллизацией из хлорбензола и промывкой CH_3OH выделяют 1-хлор-2-трихлорметилантрахинон, выход 55%, т. пл. 203—205°. 153 *г* последнего и 400 *г* безводн. HF нагревают при перемешивании 18 час. при 150°, по охлаждении автоклава до 80° из него удаляют HCl и избыток HF, поглощая их р-ром NaOH; по охлаждении автоклава до 20° отфильтровывают и промывают CH_3OH 1-хлор-2-трифторметилантрахинон, выход 70%, т. пл. 208°. 172 *г* 1-хлор-2-трифторметилантрахинона и 500 *мл* 28%-ного NH_4OH нагревают 10 час. при 140—150° и по охлаждении отфильтровывают 1-амино-2-трифторметилантрахинон, выход 97%, т. пл. 144—146°. 50 *г* 1-амино-2-трифторметилантрахинона в 300 *мл* 96%-ной H_2SO_4 при перемешивании выливают в р-р 2,5 *г* $FeSO_4$ и 2,5 *г* $FeCl_3$ в 2,5 *л* воды и при 50—55° приливают 30 *г* Br_2, нагревают 18 час. при 60—70° и отфильтровывают **V**, выход 60%, т. пл. 175—177° (из **VII**). 6,4 *г* **V**, 5,6 *г* *п*-(2-{2-[2-(2-оксиэтокси)-этокси]-этокси}-этокси)-анилина, 2 *г* плавленого CH_3COOK и 0,2 *г* $CuSO_4$ кипятят 1,5 часа в 32 *мл* **VI**, по охлаждении выливают в 1 *л* воды, размешивают 1 час и отфильтровывают **IIа**, выход 67%, т. пл. 110—115° (из ксилола). В. Уфимцев

5547 П. Способ получения моноазокрасителей, нерастворимых в воде. Круккенберг (Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Monoazofarbstoffen. Kruckenberg Winfried) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 928902, 13.06.55

Моноазокрасители, нерастворимые в воде, получают сочетанием диазотированных цiананилинов, которые могут содержать в ядре в качестве заместителей только алкильные группы или галоиды, с сочетающимися в пара-положение ароматич. аминами, у последних один атом H аминогруппы замещен оксиалкилом, а другой H — алкилом или оксиалкилом; при этом компоненты не должны содержать карбоксильных или сульфогрупп. Полученные красители окрашивают ацетилцеллюлозные (АЦВ) и полиамидные волокна (ПВ) в почти одинако-

вые от желто-оранжевых до бордо-красных тона, прочные к свету и мокрым обработкам. Р-р 15,3 ч. 3-хлор-4-цянанилина (I) в 50 *мл* конц. HCl при охлаждении диазотируют 35 ч. 20%-ного р-ра $NaNO_2$, фильтруют, нейтрализуют разб. р-ром NaOH или соды до слабокислой р-ции на конго и сочетают с р-ром 19,5 ч. N, N-диоксиэтил-3-метиланилина (II) в разб. HCl, после начала сочетания прибавляют р-р ацетата Na, а затем отфильтровывают краситель, окрашивающий АЦВ и ПВ в чистый желтовато (ЖВ)-красный (КР) цвет. Приведены аналогичные красители (указаны диазо- и азосоставляющие и цвета окраски на АЦВ и ПВ): 2-метил-4-циан-6-броманилин (III) → II, оранжевый (ОР), ОР; 2-циан-5-хлоранилин (IV) → N-бутил-N-оксэтил-3-метиланилин (V), красновато(КРВ)-ОР, КРВ-ОР; 2,6-дибром-4-цянанилин (VI) → II, ОР, ОР; I → N-этил-N-оксэтиланилин (VII), ОР, ОР; I → V, ало-(А) КР, А-КР; I → N-бутил-N-оксэтил-2-метокси-5-метиланилин (VIII), —, синевато (СВ) - КР; VI → VIII, —, СВ-КР; VI → V, —, ЖВ-КР; 2,4-дибром-6-цянанилин (IX) → II, ЖВ-ОР, КРВ-ОР; IX → N-бутил-N-оксэтиланилин (X) или VII, ЖВ-ОР, ЖВ-КР; III → II, ОР, КРВ-ОР; III → V, —, КРВ-ОР; III → VII, ЖВ-ОР, ОР; III → N, N-диоксэтиланилин (XI) или X, ЖВ-ОР. ОР; III → VIII, ЖВ-ОР, КР; 3-хлор-4-циан-6-броманилин (XII) → V, —, СВ-КР; XII → XI, ОР, ЖВ-КР; XII → VII, А-КР, ЖВ-КР; XII → X, А-КР, КР; XII → II, А-КР, СВ-КР; XII → VIII, —, бордо-КР; 2,6-дихлор-4-цянанилин (XIII) → V, —, интенсивный ЖВ-КР; XIII → II, интенсивный КРВ-ОР, интенсивный ЖВ-КР; XIII → VIII, —, СВ-КР; XIII → X, интенсивный ЖВ-ОР, —; XIII → XI, ОР, —; IV → X, ОР, ОР; IV → V, КРВ-ОР, КРВ-ОР; IV → VIII, —, КР; IV → II, VII или XI, ОР, ОР; 4-хлор-3-цянанилин (XIV) → V, —, ЖВ-ОР; XIV → II, VII, X или XI, ЖВ-ОР, ЖВ-ОР; XIV → VIII, ОР, КРВ-ОР; 2-метил-4-цянанилин (XV) → VII, ЖВ-ОР, ЖВ-ОР; XV → II, —, ОР; XV → VIII, —, СВ-А; XV → V или XI, ОР, ОР; XV → X, ЖВ-ОР, ОР; 2,3,4-трихлор-6-цянанилин (XVI) → VII, —, СВ-КР; XVI → V, —, КР; XVI → VIII, —, КР-Ф.

В. Уфимцев

5548 П. Дис- и полиазокрасители и способ их получения (Dis and polyazo deyestuffs and a process for their preparations) [Sandoz, Ltd]. Англ. пат. 738598, 19.10.55

Патентуются азокрасители общей ф-лы [A — CO — — C(У) = C(У) — CO — A′] M_m, содержащие остатки 2 одинаковых или различных аминоазосоединений A и A′. Остаток A соответствует общей ф-ле $(R^3 — N = = N—)_nR^2 — N = N — R' — NH_2$ один У — H, другой У — H, Cl, Br или метил; R′, R^2, R^3 — одноядерный или двуядерный остаток бензольного или остаток нафталинового ряда, причем 2 ядра двуядерного остатка соединены простой связью или мостиками — NH —, — NH — CO —, — CO — NH — или — NH — CO — NH —, а R^2 и R^3 еще и — CH=CH —, с соответствующей азогруппой остатки соединены простой связью или через остаток пиразолона или ацетоацетиламидогруппу; M — Cu или Ni; $m = 1,2,3$ или 4, если группа $R^2 — N = N — — R' — NH —$ является остатком 2-амино-6-(2′-окси-5′-сульфофенилазо)-5-нафтол-7-сульфокислоты или 2-амино-6-(2′-окси-3′-нитро-5′-сульфофенилазо)-5-нафтол-7-сульфокислоты или 2-амино-6-(2′-окси-5′-сульфамидфенилазо)-5-нафтол-7-сульфокислоты или еще равен и 0, если указанная группа не является таковой, $n = 0$ или 1 и содержит по крайней мере 1 металлизируемую группу общей ф-лы (I) (Z — OH, COOH, OCH_3 или OCH_2 — — COOH). Остаток A′ одинаков с A или является остатком другого аминоазосоединения, за исключением содержащих группировку общей ф-лы (II), связанную с остатком дикарбоновой к-ты через —NH-мостик. Оба остатка A и A′ совместно содержат не больше 6 азогрупп и достаточное для сообщения красителю растворимости в воде кол-во таких групп, как SO_3H, COOH, SO_2NH_2, SO_2NR_2. Азокрасители получают следующими способами: а) конденсируют 2 моля аминоазосоединения общей ф-лы (A) M_p ($p = 0,1$ или 2), содержащего по крайней мере 1 группировку I, или 2 моля смеси 2-х различных таких аминосоединений в выбранных соотношениях, или 2 моля смеси одного такого аминоазосоединения и другого аминоазосоединения, кроме содержащих группировку II, с 1 молем дигалоидангидрида дикарбоновой к-ты общей ф-лы X — CO — C(У) = = CH — CO — X (X — Cl или Br). Напр., 1 моль дихлорангидрида фумаровой к-ты (III) конденсируют с азосоединениями: 1) 2 моля 1-фенил-3-метил-5-пиразолон-4′-сульфокислоты (IV) ← 2-амино-5-нитробензойная к-та (V) (восстановление нитрогруппы (ВН)) → *м*-толуидин (VI); 2) 2 моля IV ← 2-амино-5-(4′-нитробензоиламино)-бензойная к-та (ВН) → VI: 3) 2 моля 2-амино-5-ацетиламиноанизол-4-сульфокислоты → 2-нафтол-6-сульфокислота (гидролиз ацетильной группы); 4) 1 моль антраниловой к-ты (VII) → 2-[4′-(4″-амино-3″-сульфофенил)-фениламино]-5-нафтол-7-сульфокислота и 1 моль 4-окси-4′-аминоазобензол-3-карбоновой к-ты (VIII); 5) 1 моль IV ← V (ВН) → VI и 1 моль 3-карбокси-4-оксианилин-5-сульфокислоты → *м*-аминоацетанилид; 6) 1 моль 3-карбокси-4-оксианилин-5-сульфокислоты → *м*-аминоацетанилид и 1 моль 2-амино-5-сульфобензойной к-ты (IX) → 1-(4′-аминофенил)-3-метил-5-пиразолон (X); 7) 1 моль 2-амино-5-ацетиламиноанизол-4-сульфокислоты → 2-нафтол-6-сульфокислота (гидролиз ацетильной группы) и 1 моль 2-амино-6-хлорфенол-4-сульфокислоты (XI) → X; 8) $^2/_3$ моля 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислоты (XII) → дианизидин → 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота и 1 $^1/_3$ моля VIII; 9) 2 моля V → → IV (ВН); 10) 2 моля 2-амино-5-сульфамидобензойной к-ты → X; 11) 1 моль 2-амино-5-сульфобензойной к-ты → → X и 1 моль VII → X; 12) 1 моль 2′-карбоксифениламид IX → X и 1 моль V → 2-ацетоацетиламинобензойная к-та (ВН); 13) 1 моль VII → 2-амино-5-нафтол-7-сульфокислота (XIII) и 1 моль VIII; 14) 1 моль XI → → XIII (Cu-комплекс) и 1 моль XI → *м*-анизидин (Cu-комплекс); 15) 1 моль 2-аминофенол-4,6-дисульфокислоты → XIII и 1 моль 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты (XIV) → XIII; 16) 1 моль XI → XIII и 1 моль XIV → XIII; 17) 2 моля IX → 4-ацетоацетиламино-4′-карбэтоксиаминостильбен-2,2′-дисульфокислота (с предварительным омылением карбэтоксиаминогруппы); б) диазотируют или бисдиазотируют моноамин или диамин общей ф-лы $H_2N — R' — NH — CO — C(У) = C(У) — — CO — NH — R' — W$ (W — амино- или нитрогруппа или легко восстанавливающаяся или омыляющаяся ациламиногруппа) и сочетают с азосоставляющей общей ф-лы $[(R^3 — N = N —)R^2]M_r$ ($r = 0$ или 1), затем освобождают (если W — нитро-или ациламиногруппа) аминогруппу путем восстановления или омыления, диазотируют и сочетают с азосоставляющей общей ф-лы $[(R^3 — N = N —)R^2]M_r$ или другого строения. При этом, если в 1-й азосоставляющей $n = 0$ и R^2 содержит аминогруппу, после сочетания можно диазотировать полученное аминоазосоединение и сочетать с азосоставляющей общей ф-лы R^3H до и после превращения W,

а если 2-я азосоставляющая содержит аминогруппу, конечный продукт можно диазотировать и сочетать с R^3H или другой азосоставляющей. Напр., 1 моль III конденсируют с 2 молями 2-нитро-5-аминобензойной к-ты, восстанавливают нитрогруппу, бисдиазотируют и сочетают с IV; в) сочетают 1 моль диоксисоединения общей ф-лы $R^4 - NH - CO - C(У) = CH - CO - NH - R^4$ (R^4 — одинаковые или различные остатки, содержащие способный к азосочетанию атом С и являющиеся одноядерным или двуядерным оксибензольным или нафтольным остатком или остатком бензольного или нафталинового ряда, содержащим пиразолоновую или ацетоацетиламидную группировку) с 2 молями диазотированного амина общей ф-лы $[(R^3 - N = N -)_n R^2 - NH_2] M_r$ (отличного от 2-аминофенол-4-сульфокислоты и ее 6-нитропроизводного и амида) или с 2 молями смеси диазотированных указанного амина и другого, одновременно или в любой последовательности. Напр., из ди-(5′-окси-7′-сульфонафтил-2′)-амида фумаровой к-ты сочетанием: 1) с диазотированной XI, а затем с диазотированным дианизидином → 1-нафтол-3,8-дисульфокислотой; 2) с 2 молями диазотированной 2-окси-3,5′-дикарбокси-4′-аминодифенилмочевина-5-сульфокислоты; 3) с диазотированным 4-нитро-4′-аминостильбен-2,2′-дисульфокислота → 2-метокси-5-метиланилин; 4) с диазотированными XI и VII; 5) с диазотированными XI и IX; 6) с диазотированными XI и 2-аминофенол-4,6-дисульфокислотой; 7) с диазотированными *о*-аминофенолом и IX; 8) с диазотированным 2-аминоанизол-4-сульфокислотой и VII; 9) с диазотированным 2-амино-4-хлорфенолом и VII, а также 10) продукт конденсации 1 моля III с 2 молями XII сочетают с диазотированным 4-оксианилин-3-карбоновая к-та → → 2-метокси-5-метиланилин; 11) ди-(4′-ацетоацетиламино-2,2′-дисульфостильбенил-4)-амид фумаровой к-ты сочетают с диазотированной VII; г) 1 моль моноксисоединения общей ф-лы $W - R^1 - NH - CO - C(У) = C(У) - CO - NH - R^4$ сочетают с 1 молем диазотированного амина общей ф-лы $[(R^3 - N = N -)_n R^2 - NH_2] M_r$, а затем диазотируют (если нужно с предварительным превращением W в амин) и сочетают с азосоставляющей общей ф-лы $[(R^3 - N = N -)_n R^2] M_r$; причем, если во 2-й азосоставляющей $n = 0$ и R^2 содержит аминогруппу, можно провести дальнейшее азосочетание, причем диазотированный амин ф-лы $[(R^3 - N = N -)_n R^2 - NH_2] M_r$ или азосоставляющая ф-лы $[(R^3 - N = N -)_n R^2] M_r$ может быть заменена на другой амин или азосоставляющую. Напр. 1 моль III конденсируют с ~1 молем XIII и ~1 молем 4-нитро-4′-аминостильбен-2,2′-дисульфокислоты, восстанавливают нитрогруппу, сочетают с диазотированной XI, диазотируют и сочетают с 1-фенил-3-метил-5-пиразолоном. Описано превращение некоторых красителей в Co- или Ni-комплексы, а также приведены некоторые другие исходные в-ва. Красители могут быть превращены в металлич. комплексные соединения непосредственно или на волокне. В. Уфимцев

5549 П. Способ получения полиазокрасителей. Хусс, Зиберт, Вейссерт (Verfahren zur Herstellung von Polyazofarbstoffen. Huss Richard, Siebert Arthur, Weissert Josef). [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 927041, 28.04.55

Полиазокрасители (ПАК) общего состава амин → → 1-аминонафтол-8-моно- или-дисульфокислота ← $H_2N - C_6H_4 - X - C_6H_4 - NH_2$ → 3,3-диоксидифениламин (I) ← ← (амин) получают сочетанием 1 моля бисдиазотированного диамина общей ф-лы $H_2N - C_6H_4 - X - C_6H_4 - NH_2$ (X — простая дифенильная связь, $-CH = CH-$, $-NH - CO - NH-$, $-CO-$, $-O-$, $-S-$, $-NH-$ или $-CONH-$, причем оба фенильных остатка могут содержать еще заместители) в кислой среде с 1 молем 1-аминонафтол-8-моно-или-дисульфокислоты, дальнейшим сочетанием полученного монодиазоазосоединения с 1 молем подходящего диазо- или диазоазосоединения и с 1 молем I; полученный ПАК можно сочетать дальше с подходящим диазо- или диазоазосоединением. Предложенные ПАК хорошо растворимы в воде и пригодны для крашения кожи в фиолетовые (Ф), темно (Т)-зеленые (З), Т-синие (С) и черные (Ч) цвета, отличающиеся своей устойчивостью к действию минер. и органич. к-т, а также щелочей и CH_2O. 18,4 ч. диазотированного бензидина (II) в течение 16 час. сочетают в кислой среде с 34,1 ч. Na-соли 1-аминонафтол-8-дисульфокислоты-3,6 (III) с прибавлением 3,5 ч. мела для нейтр-ции образующейся к-ты; прибавляют сразу диазосуспензию из 17, 3ч. диазотированной сульфаниловой к-ты (IV) и 36 ч. безводн. соды, через 30 мин. прибавляют слабощел. р-р 20,1 ч. I и проводят сочетание при pH 10 с прибавлением 50 об. ч. 2 н. NaOH, размешивают 4 часа, подкисляют 100 об. ч. 2 н. CH_3COOH, высаливают NaCl и выделяют краситель, окрашивающий хромированную кожу в глубокий (Г) красновато(КРВ)-черный (Ч) цвет. Приведено еще 6 вариантов получения этого тетракисазокрасителя строения IV → III ← II → I, дающие Ч красители различных оттенков в зависимости от порядка и условий сочетания. 18,4 ч. диазотированного II сочетают в кислой среде с 34,1 ч. III с прибавлением 3,5 ч. мела, по окончании сочетания прибавляют сразу диазосуспензию из 17,3 ч. IV и 150 об. ч. 2 н. NaOH для поддержания pH 10, после 30 мин. размешивания приливают р-р 10 ч. I в 100 ч. воды и 10 ч. 10 н. NaOH, размешивают 16 час., подкисляют до кислой на конго р-ции и отфильтровывают гексакисазокраситель, окрашивающий кожу в глубокий Ч с синим оттенком цвет. Приведен еще 1 вариант получения этого красителя. Получены аналогичные полиазокрасители, строение которых отвечает общему составу (указаны состав красителя и цвет выкраски на коже): 1) IV → III ← 4,4′-диаминостильбен (V) → I ← IV, ГЧ; 2) IV → III ← II → I ← *о*-толидин (VI) → → 1-амино-8-нафтол-4,6-дисульфокислота (VII) ← 4-хлоранилин-3-сульфокислота (VIII), синевато(СВ)-Ч; 3) 4-ацетаминоанилин-2-сульфокислота → III ← II → I, С-Ч (С — синий); 4) 2-метил-3-хлоранилин-5-сульфокислота (IX) → III ← II → I, Ч; 5) 4-амино-4′-нитродифениламин-2′-сульфокислота (X) → III ← II → I, КРВ-Ч; 6) IV → → VII ← II → I, Ч; 7) 4-метиланилин-3-сульфокислота (XI) → III ← II → I, зеленовато (ЗВ)-Ч; 8) метаниловая к-та (XII) → III ← II → I, Ч; 9) 4-амино-1, 1′-азобензол-4′-сульфокислота (XIII) → III ← II → I, С-Ч; 10) 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислота → III ← II → I, С-Ч; 11) 3-хлоранилин-4-сульфокислота → III ← II → I, КРВ-Ч; 12) VIII → III ← II → I, Ч; 13) хлортолуидинсульфокислоты (смесь) → III ← II → I, КРВ-Ч; 14) 1-нафтиламин-6 (+ 7)-сульфокислота (смесь) (XIV) → III ← II → I, СВ-Ч; 15) IX → III ← II → I ← IX, Ч; 16) XIV → III ← II → → I ← XIV, С-Ч; 17) XI → III ← II → I ← XI, зеленовато (ЗВ)-Ч; 18) IV → VII ← II → I ← IV, Ч; 19) *о*-анилинсульфокислота (XV) → III ← II → I ← XV, ЗВ-Ч; 20) XII → III ← ← II → I ← XII, ЗВ-Ч; 21) IV → III ← VI → I ← IV, Ч; 22) анилин-2,5-дисульфокислота (XVI) → III ← II → I ← XVI, СВ-Ч; 23) 4-хлоранилин-2-сульфокислота (XVII) → III ← ← II → I ← XVII, С-Ч; 24) IV → 1-амино-8-нафтол-4-сульфокислота (XVIII) ← II → I ← IV, Ф; 25) 3-нитроанилин-4-сульфокислота (XIX) → III ← II → I ← XIX, С-Ч; 26) анилин, 3,5-дисульфокислота (XX) → III ← II → → I ← XX, ЗВ-Ч; 27) IV → III ← 4,4′-диамино-3,3′-динитродифенил → I ← IV, Т-З; 28) X → III ← II → I ← X, Ч; 29) IV → III ← II → I ← *п*-нитроанилин, ЗВ-Ч; 30) X → III ← ← II → I ← IV, ЗВ-Ч; 31) анилин → III ← II → I ← анилин, Ч; 32) XVI → III → II → I ← XVI, Ч; 33) IV → III

←V→I←IV, Ч; 34) IV→III←4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенил→I←IV, ЗВ-Т-С; 35) IV→III← дианизидин →I←IV, Ф; 36) IV→III←4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислота→I←IV, Т-З; 37) IV→III←4,4'-диаминодифенилмочевина→I←IV Т-коричневый; 38) IV→III←4,4'-диаминобензофенон→I←IV, ЗВ-Ч; 39) IV→III←2,4'-диаминодифенил→I←IV, ЗВ-Ч; 40) IV→III←4,4'-диаминодифениловый эфир→I←IV, Т-З; 41) IV→III←4,4'-диамино-(дифениловый эфир)-2,2'-дисульфокислота→I←IV, Т-С; 42) IV→III←4,4'-диаминодифенилсульфид→I←IV, Ч; 43) IV→III←4,4'-диаминодифениламин→I←IV, С-красный; 44) IV→III←1-амино-4-(*п*-аминобензоиламино)-бензол→I←IV, ЗВ-или КВ-Ч; 45) IV→III←1-амино-3-(*м*-аминобензоиламино)-бензол→I←IV, ЗВ-Ч; 46) IV→III←1-амино-4-(*м*-аминобензоиламино)-бензол→I←IV, коричневато-Ч; 47) IV→III←II→I←XIII, Ч; 48) IV→III←II→I←←II→III←IV, С-Ч; 49) VIII→III←II→I←II→III←←VIII, Ч; 50) IV→III←II→I←II→VII←IV, СВ-Ч; 51) IX→III←II→I←II→VII←IX, С-Ч; 52) IV→←XVIII←II→I←II→XVIII→IV, Ф; 53) 2-хлоранилин-4-сульфокислота (XXI)→III←II→I←II→III←XXI, Ч; 54) XIX→III←II→I←II→III←IV, СВ-Ч; 55) VIII→III←II→I←II→III←XIII, СВ-Ч; 56) антраниловая к-та (XXII)→III←II→I←II→III←XXII, Т-С; 57) XVI→III←4,4'-диаминодифенил-3,3'-дикарбоновая к-та→I←XII, С-Ч; 58) IV→III←4,4'-диамино-3,3'-дифеноксиуксусная к-та→I←IV, Т-С. В. Уфимцев

5550 П. **Способ получения индигоидных кубовых красителей. Хёльцле, Камбли** (Verfahren zur Herstellung indigoider Küpenfarbstoffe. Hoelzle Kurt, Kambli Eduard) [Ciba A.-G.]. Пат. ФРГ 886946, 20.08.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 26, 6145—6146 (нем.)]

Индигоидные красители, пригодные для крашения и набивки животных и растительных волокон в коричневые (К), серые (СР), бордо (Б) и темно (Т)-синие (С) цвета, обладающие хорошими прочностями к стирке, хлору и свету и превращающиеся в соли сернокислых эфиров лейкосоединений при обработке по известному способу, получают р-цией дигалоиднафттиоиндоксила или его реакционных производных с компонентами, пригодными для получения индигоидных красителей; образующиеся продукты можно затем галоидировать. Хлоргидрат 5,8-дихлорнафтиламина-1 диазотируют, подвергают р-ции с К-ксантогенатом, омыляют ксантогеновокислый эфир, полученное меркаптосоединение конденсируют с $ClCH_2COOH$, выделенную путем подкисления 5,8-дихлорнафталин-1-тиогликолевую к-ту [бесцветные иголочки, т. пл. 131—131,5° (из бзл.)] превращают в хлорангидрид, и подвергают циклизации приливанием при 40° к суспензии $AlCl_3$ в тетрахлорэтане с образованием 5,8-дихлор-1,2-нафттиоиндоксила (I) [желтые иголочки, т. пл. 183—184° (разл., из лед. CH_3COOH или бзл.)]. 269 ч. I и 282 ч. тионафтенхинон-2-(4'-диметиламино)-анила (II) [толстые фиолетовые блестящие кристаллы, т. пл. 255° (из хлорбензола)] нагревают несколько часов при 100° в 5000 ч. лед. CH_3COOH, получают фиолетовый (Ф) порошок красителя, растворимый в конц. H_2SO_4 с зеленой (З) окраской и окрашивающий волокна хлопка из К куба в гранатовый цвет. Аналогично получены следующие красители (приведены исходные продукты, окраска порошка красителя, цвета р-ра в конц. H_2SO_4, куба и окраски хлопкового волокна): а) I и 4-метил-6-хлортионафтенхинон-2-(4'-диметиламино)-анил, красно (КР)-К, С-З, желто (Ж)-К, Б; б) I и 1-хлор-2,3-нафттиоизатин-(4'-диметиламино)-анил, индиго-СР, З, К, красновато (КРВ)-СР; в) I и 6-этокситионафтенхинон-2-(4'-диметиламино)-анил, КР-К, чисто-С, К, КРВ-К; г) I и 5,7-дибромизатин (III), К-Ф, Ф-КР, З-Ж, Т-К; д) I и 6-хлор-7-метилизатин, Б, С, Ж-К, КР-К; е) α-хлорид III и I (нагревание в хлорбензоле при 70°), Ф-С, С, Ж, КРВ-С; ж) 5,8-дихлор-2,1-нафттиоиндоксил (IV) [получен превращением 5,8-дихлор-2-нафтиламина в 5,8-дихлорнафталин-2-тиогликолевую к-ту, серебристые листочки, т. пл. 136—137° (из бзл. или хлф.) и циклизацией ее хлорангидрида при обработке $AlCl_3$ с образованием IV, желтоватые призмы с Ф блеском, т. пл. 186° (из лед. CH_3COOH)] и II, КР-К, З-С, оранжево (ОР)-К, КР-К; з) IV и аценафтенхинон, ОР листочки, синий, оливково-К, Ж-ОР; и) α-хлорид III и IV, К-Ф, С, КР-ОР, Ф-розовый; к) III и IV, КР, КР, светло-Ж, ОР-К; л) 4,8-дихлор-2,1-нафттиоиндоксил [светло-коричневатые кристаллы, т. пл. 190—192° (из диоксана)]; получен из 4,8-дихлорнафталин-2-тиогликолевой к-ты, бесцветные листочки, т. пл. 129—130° (из бзл.)] и 1-хлор-2,3-нафттиоизатин-(4'-диметиламино)-анил, Ф, серо-Ф, КР, Ф-розовый; м) 4,8-дихлор-2,1-нафттиоиндоксил и III, светло-К, С-Ф, Ж-ОР, Ж-К; н) 5,8-дибром-2,1-нафттиоиндоксил [светло-К кристаллы, т. пл. 209—210° (из диоксана); получен восстановлением 5,8-дибромнафталин-2-сульфохлорида до меркаптана, конденсацией последнего с $ClCH_2COOH$ до 5,8-дибромнафталин-2-тиогликолевой к-ты, бесцветные листочки, т. пл. 145—145,5° (из хлф.), и циклизацией хлорангидрида последней при обработке $AlCl_3$] и V, КР-К, С-Ф, ОР-КР, желтовато-К; о) 1-бром-6-хлор-2,3-нафттиоиндоксил [З-Ж порошок; получен из 1-бром-6-хлорнафталин-2-тиогликолевой к-ты, бесцветные иголочки, т. пл. 164—165° (из бзл. + ацетона)] и α-хлорид 4-метил-5-хлор-7-метоксиизатина, Ф-С, З, ОР, С; п) 1-бром-6-хлор-2,3-нафттиоиндоксил и II, Б, серо-Ф, ОР, Б и р) 1,2-нафттиоиндоксил и 5,8-дихлор-1,2-нафттиоизатин-α-(4'-диметиламино)-анил, Т-Ф, Ф, ОР,—. Приведены также примеры бромирования 2 красителей и пример крашения. В. Уфимцев

5551 П. **Способ получения кубовых красителей. Зафтин, Антон** (Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen. Saftien Karl, Anton Ernst) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 923028, 31.01.55

Кубовые красители получают р-цией дикарбоновых к-т общей ф-лы HOOC—A—X—B—COOH (A и B — одинаковые или различные ароматич. остатки; X—5- или 6-членное гетероциклич. кольцо по крайней мере с 2 атомами C; причем A и B связаны непосредственно с атомами C гетероциклич. кольца), лучше в форме хлорангидридов, с аминосоединениями антрахинонового ряда. В частности, применяют аминосоединения антрахинонового ряда, содержащие в *о*-положении к NH_2-группе другую NH_2-, OH-, или SH-группу или 1 атом галоида. После р-ции переводят полученные амиды карбоновых к-т в соответствующие азолы. Полученные кубовые красители окрашивают растительные волокна и волокна регенерированной целлюлозы из теплого или горячего куба в желтые до синих тона с очень хорошими прочностями. 24,5 ч. хлорангидрида 2,5-дифенил-1,3,4-оксдиазолдикарбоновой-4',4'' к-ты (I), 30,8 ч. 1-аминоантрахинона (II) и 350 ч. сухого нитробензола при размешивании нагревают 3 часа при 150°, по охлаждении выделяют краситель, окрашивающий хлопчатобумажные волокна из сине (С)-красного (К) куба в интенсивный желтый (Ж) цвет. Описано получение аналогичных красителей (приведены исходные продукты, цвета куба и выкраски красителя): I, 1-амино-5-бензоиламиноантрахинон (III), С, красновато (КВ)-Ж; I, 4-амино-1,9-антрапиримидин, КВ-С, чистый Ж; I, 1-меркапто-2-аминоантрахинон, С-фиолетовый (Ф), чистый Ж; I, 2-(1,4-диаминоантрахинонил-2)-антрахиноно-2' (N), 3'-4,5-тиазол, С-Ф, С; хлорангидрид 2,5-дифенил-1,3,4-тиодиазолдикарбоновой-4',4'' к-ты (IV), II, Ф, КВ-Ж; IV, III, С, КВ-Ж; 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетразиндикарбоновая-4',4'' к-та, II, $SOCl_2$,

Ф, Ж; хлорангидрид 3,5-дифенилпиразолдикарбоновой-4′,4″ к-ты (V), II, синевато-К, желтый; V, III, С-К, КВ-Ж; 2,5-дифенилфурандикарбоновая-4′,4″ к-та (VI), II, $SOCl_2$, К-Ф, КВ-Ж; VI, III, $SOCl_2$, С-Ф, оранжевый; 2-(*п*-карбоксифенил)-5-(*п*-карбоксидифенил)-1,3,4-оксдиазол, III, $SOCl_2$, С, Ж; хлорангидрид 2,5-дифенил-1,3,4-оксдиазолдикарбоновой-3′,3″ к-ты III, С-К, Ж; 2,5-дифенил-1,3,4-триазолдикарбоновая-4′,4″ к-та, III, $SOCl_2$, С-К, Ж; хлорангидрид 4,5-дифенилимидазолон-2-дикарбоновой-4′,4″ к-ты, II, С-К, Ж.

В. Уфимцев

5552 П. Способ получения кубовых красителей. Антон (Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen. Anton Ernst) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 941381, 12.04.56

Кубовые красители получают р-цией диалкоксибензол-*м* (или *п*)-дикарбоновых к-т (лучше в форме их хлорангидридов) с 2 одинаковыми или различными ароматич. аминами, по крайней мере один из которых может переходить в куб, с образованием соответствующих амидов. В частности, указано применение аминов антрахинонового ряда, содержащих в орто-положении к аминогруппе HS-, HO- или H_2N-группу или атом галоида; при этом первоначально полученные амиды одновременно или отдельной р-цией превращают в соответствующие азолы. Смесь 26 ч. дихлорангидрида 2,5-диметокситерефталевой к-ты (I; к-та-Ia), 46 ч. 1-аминоантрахинона (II) (или эквивалентное кол-во 1-амино-6-хлор- или 1-амино-5-метоксиантрахинона) и 800 ч. сухого $C_6H_5NO_2$ (III) нагревают несколько часов при 130°, образующийся краситель отфильтровывают и промывают III и спиртом; он окрашивает хлопковые волокна из красного (КР) куба в желтый (Ж) цвет с превосходными прочностями (в дальнейшем при характеристике красителей указаны цвета куба и выкраски на хлопковых волокнах). Аналогично из 2,9 ч. дихлорангидрида 2,5-диэтокситерефталевой к-ты (IV) и 4,5 ч. II получают краситель (КР, Ж). К р-ру 6,8 ч. 1-амино-5-бензоиламиноантрахинона (V) при 100—110° в 200 ч. III прибавляют р-р 2,6 ч. I в 30 ч. III, смесь нагревают ~5 час. при 130° и по охлаждении до ~70° выделяют краситель (КР, интенсивный красновато-Ж). Аналогично из 5,8 ч. IV и 13,8 ч. V получают краситель (КР, Ж). К р-ру 5,2 ч. I в 350 ч. сухого трихлорбензола (VI) при 150—160° при размешивании приливают р-р 10,2 ч. 1-меркапто-2-аминоантрахинона в 300 ч. VI и размешивают ~5 час. при 150—160°, выделяют краситель и подвергают обычной гипохлоритной очистке (коричневато-КР, оранжевый); краситель содержит тиазоловые кольца. К р-ру 4,9 ч. 4-амино-1,9-антрапиримидина (VII) в 100 ч. III и 1,8 ч. пиридина при 100—110° приливают р-р 2,9 ч. I в 30 ч. III и нагревают ~5 час. при 130—140°, по охлаждении выделяют краситель (КР, Ж). Аналогично из 3,5 ч. IV и 4,9 ч. VII получают краситель (КР, Ж); из 2,9 ч. дихлорангидрида 4,6-диметоксиизофталевой к-ты (VIII) и 4,9 ч. VII — краситель (КР, интенсивный Ж). К смеси 6,8 ч. 4-аминоантрахинон-2,1 (N)-1′,2′ (N)-бензолакридона и 200 ч. III при 150° при размешивании прибавляют р-р 2,9 ч. I в 30 ч. III и 1,8 ч. пиридина и нагревают несколько часов при 150°, по охлаждении выделяют краситель (сине-КР, интенсивный синий). К р-ру 13,4 ч. II в 200 ч. III при 110° при размешивании приливают р-р 7,8 ч. VIII в 75 ч. III и размешивают 4 часа при 130°, выделяют краситель (КР, Ж). Аналогично из 2,6 ч. VIII и 6,8 ч. V получают краситель (КР, Ж). 2,3 ч. 2,3-диметокситерефталевой к-ты (IX), 25 ч. III и 3,6 ч. $SOCl_2$ при размешивании при 100° нагревают до растворения, избыток $SOCl_2$ удаляют в вакууме и прибавляют нагретый до 130° р-р 4,5 ч. II в 75 ч. III и размешивают несколько часов при 130°, выделяют краситель (КР, Ж). Аналогично из 2,3 ч. IX и 6,8 ч. V в 150 ч. III (4 часа, 130—140°) получают краситель (КР, Ж); из 7,6 ч. IX и 14,7 ч. VII в 300 ч. III (4—5 час., 140°) получают краситель (коричнево-КР, интенсивный Ж). Диэтиловый эфир 2,5-диокситерефталевой к-ты метилируют диметилсульфатом и омылением спирт. KOH превращают в Ia, затем нагреванием Ia с $SOCl_2$ в III получают I. Аналогично при применении диэтилсульфата получают IV; из диэтилового эфира 4,6-диоксиизофталевой к-ты получают VIII; диэтиловый эфир 2,3-диокситерефталевой к-ты превращают в IX. Получаемые кубовые красители дают на растительных волокнах чистые желтые до оранжевых окраски и печать, обладающие хорошими до очень хороших прочностями; они пригодны также в качестве пигментов и для получения растворимых сернокислых эфиров их лейкосоединений.

В. Уфимцев

5553 П. Способ получения кубовых красителей. Эбель, Келлер (Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen. Ebel Friedrich, Keller Warten) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 921533, 20.12.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 27, 6401—6402 (нем.)]

Кубовые красители, окрашивающие волокна природной и регенерированной целлюлозы, а также полиамидов (II) из холодного или теплого куба в ровные от интенсивно-красного до черного тона с очень хорошими прочностями к хлору, получают р-цией 1-амино-2-ацетилантрахинонов, содержащих по крайней мере еще 1 аминогруппу в α-положении и могущих содержать еще другие заместители, с галоидангидридами карбоновых к-т или гетероциклич. соединениями, содержащими по крайней мере 1 группировку —CX==N— (X — галоид) в кольце, или соединениями, содержащими указанную группировку в молекуле. Р-цию можно проводить в инертном высококипящем р-рителе, без р-рителя запеканием смеси исходных в-в или в избытке ацилирующего реагента при т-ре 70—250° (обыкновенно при 120—210°). 28 ч. 1,4-диамино-2-ацетилантрахинона (I) при нагревании растворяют в 800 ч. *о*-дихлорбензола, охлаждают до 100° и нагревают 2 часа с 14 ч. C_6H_5COCl (II) при размешивании при 180°; переосаждением из конц. H_2SO_4 получают в тонкодисперсном состоянии краситель, окрашивающий хлопковые волокна (ХВ) из коричнево (К)-красного (КР) холодного куба в чистый синий (С) цвет, прочный к хлору. Аналогично получают следующие красители (указаны исходные в-ва, цвета куба и окраски на соответствующих волокнах): I и хлорангидрид о-фталевой к-ты (III), К-КР, прочный С, ХВ; I и хлорангидрид антрахинонкарбоновой-2 к-ты, К, красновато (КРВ)-С, ХВ; I и 2,4-дихлор-6-метилпиримидин, оливково (О)-зеленый (З), прочный С, ХВ; I и 2,4-дихлор-6-фенилпиримидин, О-З, чистый С, ХВ; I и 2,4-дихлорхиназолин (IV), О-З, С, ХВ; I и 2,4,6-трихлорхиназолин, —, С, ХВ; I и 2,4-дихлор-6,7-бензхиназолин, —, С-З; I и 2,6-дихлор-8,9-бензптеридин (зеленовато-черный (Ч) краситель), О-З, З-Ч; I и дихлорфталазин, —, фиолетово (Ф)-К, ХВ; I и хлористый циануp (V), О-З; интенсивный КРВ-С, ХВ; I, IV и 1-аминоантрахинон (по 1 молю) (серый (СР) тонкокристаллич. краситель), К, нейтр. СР, ХВ; 1,5-диамино-2-ацетилантрахинон (VI) [коричневые иглы с зеленоватым блеском, т. пл. 255°; получен нитрованием 2-этилантрахинона до 1,5-динитро-2-этилантрахинона (VII) (канареечно-желтый порошок, т. пл. 302—303°) вместе с 1,8-динитросоединением (VIII), остающимся в маточном р-ре; VII превращает через промежуточно образующийся изоксазол в коричневый 1-амино-5-нитро-2-ацетилантрахинон (IX) и восстанавливают IX до VI] и хлорангидрид фумаровой к-ты (красный кристаллич. краситель), Ф, яркий КР, П и ХВ; VI и смесь III и

хлорангидрида терефталевой к-ты, бордо-Ф, КР-К, ХВ; VI и хлорангидрид 1-хлоризофталевой-2,4 к-ты, —, КР, ХВ; VI и хлорангидрид дифенилдикарбоновой-3,3′ к-ты, —, КР-К с синеватым оттенком, ХВ; VI и хлорангидрид 1-нитроантрахинонкарбоновой-2 к-ты (краситель — Ф-К порошок), КР, КР, ХВ; VI и хлорангидрид 3,4-фталоилакридонкарбоновой-7 к-ты, темно-Ф, КР-К, ХВ; VI и IV, Ф, рубиново-КР, ХВ; 1 моль VI, 0,5 моля V и 0,5 моля анилина, К-Ф, Ф-К, ХВ; 1 моль VI 0,5 моля хлорангидрида 2-хлорхинолинкарбоновой-4 к-ты и 0,5 моля анилина, —, КР с Ф-К оттенком, ХВ; 1,5-диамино-4-хлор-2-ацетилантрахинон (X) [получен из IX (т. пл. 294—295°) обработкой SO_2Cl в $C_6H_5NO_2$ и восстановлением полученного 1-амино-4-хлор-5-нитро-2-ацетилантрахинона (XI) (т. пл. 285°) действием Na_2S до X, т. пл. 272°] и III, Ф, рубиново-КР, ХВ; X и IV, —, бордо-КР, ХВ; 1,4,5-триамино-2-ацетилантрахинон (XII) [получен из XI превращением с помощью *n*-толуолсульфамида в 1,4-диамино-5-нитро-2-ацетилантрахинон (т. пл. 255°) и последующим восстановлением до XII, т. пл. > 320°] и II (т. пл. красителя 269—270°), Ф, С-СР, ХВ; 1,5-диамино-8-окси-2-ацетилантрахинон (получен из 1,5-динитро-2-ацетилантрахинона путем 2 час. обработки при 20° 65%-ным олеумом и последующей обработкой полученного соединения, выделенного разбавлением водой, посредством $FeSO_4$ и Na_2S, КР-К кристаллы, возгоняющиеся при ~ 300° с С окраской) и III (Ф краситель), —, ярко-Ф, ХВ, окраски непрочны к хлору и мокрым обработкам; 1,8-диамино-2-ацетилантрахинон (получен аналогично VI, из VIII через 1,8-динитро-2-ацетилантрахинон, т. пл. 238—240°, последовательной обработкой олеумом, $FeSO_4$ и Na_2S, К кристаллы с З блеском, т. пл. 234—235°) и III О-Ч, яркий рубиново-КР, ХВ; I и 2-фенил-4-хлор-6,7-фталоилхиназолин, О-К, З, ХВ; I и 2-(4′-хлорфенил)-4,6-дихлор-1,3,5,-триазин (краситель тонкокристаллич. С порошок, растворимый в конц. H_2SO_4 с К окраской), глубоко-КР, КРВ-С, ХВ и П. В. Уфимцев

5554 П. **Получение 10-бензоил-3,7-*бис* (диметиламино)-фентиазина** (Manufacture of 10-benzoyl-3, 7-*bis*-(dimethylamino) phenothiazine) [National Cash Register Co.]. Англ. пат. 725275, 2.03.55

Бензоилированное лейкосоединение метиленового голубого, получают восстановлением метиленового голубого в водно-щел. среде прибавлением восстанавливающей соли, бензоилированием восстановленного красителя и извлечением неочищ. продукта неполярным р-рителем. Двойную соль метиленового голубого с $ZnCl_2$ при 20° при перемешивании растворяют в воде, прибавляют NaOH и смесь оставляют стоять до окончания растворения, затем для восстановления красителя прибавляют $Na_2S_2O_4$ и восстановленный краситель бензоилируют C_6H_5COCl при перемешивании. Для обеспечения завершения р-ции продолжают перемешивание, прибавляют NaOH, затем $Na_2S_2O_4$ и C_6H_5COCl, реакционную смесь размешивают еще некоторое время, отфильтровывают тонкодисперсный продукт р-ции и промывают водой. Отфильтрованную пасту продукта растворяют в горячем толуоле и выделяют продукт испарением р-рителя. Продукт может быть очищен обработкой отбельной землей в неполярном р-рителе, в частности, аттапульгитом в толуоле. Вместо $Na_2S_2O_4$ можно применять $Na_2S_2O_3$ или другие восстанавливающие соли, вместо NaOH — соду или другие обычные щелочи, вместо C_6H_5COCl — бензойный ангидрид, а в качестве неполярных р-рителей — C_6H_6, ксилол и хлорированный ксилол. В. Уфимцев

5555 П. **Трехъядерные мероцианиновые красители, содержащие в цепи алкоксильную группу. Нотт** (Trinuclear merocyanine dyes containing a chain alkoxyl group. Knott Edward B.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2728766, 27.12.55

Патентуются полиметиновые красители общей ф-лы $ZNR-(CH=CH)_{n-1}-C(=CR'-CR^2)_{m-1}=C(U')-CO-$ $-U-C=CH-C(OR^3)=C-CO-Q$ (R и R^3 — алкил общей ф-лы C_qH_{q+1}; R′—H или алкил общей ф-лы C_pH_{2p+1}; p и q = 1, 2 или 3; R^2—H или алкил общей ф-лы C_qH_{2q+1}; фенил, толил или алкоксил с 1—2 атомами C, причем по крайней мере одна из групп R^1 или R^2 есть H; Z — неметаллич. атомы, необходимые для замыкания гетероциклич. цикла тиазолового, бензотиазолового, нафтотиазолового, оксазолового, бензоксазолового, нафтоксазолового, селеназолового, бензоселеназолового, нафтоселеназолового, тиазолинового, тианафтено-7′,6′,4,5-тиазолового, 2-хинолинового, 4-хинолинового, 1-изохинолинового, 3-изохинолинового, бензимидазолового, 3,3-диалкилиндоленинового или пиридинового ряда; U и U′ совместно — неметаллич. атомы, необходимые для образования тиазолидинового цикла; m и n = 1 или 2; Q — неметаллич. атомы, необходимые для замыкания 5-членного гетероциклич. цикла, 3 из которых являются атомами C, один атом N и последний атом — N, O или S. В. Уфимцев

См. также: Исслед. азокрасителей 4294; цианиновых красителей 4661

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

5556. **Проблемы фармацевтической химии. Будешинский** (Problémy farmaceutické chemie. Buděšinský Zdeněk), Vesmir, 1955, 34, № 4, 116—118 (чешск.)

Обзор развития и современного состояния фармацевтич. химии и работ в области синтетич. лекарственных препаратов. Б. Адамец

5557. **Лечебные средства и красители для них. Гроте** (Arzneimittel und das Farbstoffproblem. Grote Benno), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1957, 97, № 3, 41—44 (нем.)

Исследование 135 лекарственных препаратов, выпускаемых в ФРГ, показало, что 42 препарата окрашены красителями, не разрешенными к применению. Рассмотрены действующие правила, нормирующие применение красителей для окраски лекарственных препаратов. В. Уфимцев

5558. **Резистентность кристаллических веществ к газовой стерилизации. Аббот, Коктон, Джонс** (Resistance of cristalline substances to gas sterilisation. Abbott C. F., Cockton I., Jones W.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1956, 8, № 10, 709—719. Discuss., 719—720 (англ.)

Показано, что многие в-ва (соль Рошеля, гексамин, тартрат этилендиамина, лактоза, глицин, гексаметонийбромид), полученные в кристаллич. виде из р-ров, зараженных спорами *B. subtilis*, не поддаются стерилизации при действии газообразного CH_2O. Высказано мнение, что часть спор оказывается включенной внутри кристаллов, которые защищают их от действия бактерицидного газа. А. Травин

5559. **Сушильный прибор ЛП. Драб** (Dehydratacni pristroj LP. Dráb Karel), Českosl. farmac., 1955, 4, № 8, 434—435 (чешск.)

Приведено описание прибора для лиофильной сушки крови, сыворотки, препаратов, содержащих витамины и др. Б. Адамец

5560. Изучение азотистых гетероциклических соединений и синтез их кислородных производных. Лин Си-цзи (氧化氮雜環化合物及合成其衍生物之研計 · 凌鏞璣), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 6, 271—272 (кит.)

Описано окисление хинолина и γ-пиколина в никотиновую и изоникотиновую к-ты, а также получение амидов и гидразидов последних. А. Б.

5561. Диваскол. Мелих (Divascol. Melich Heřman), Českosl. farmac., 1955, 4, № 8, 440 (чешск.)

Обзор свойств и применений хлоргидрата 2-бензилимидазолина. Библ. 3 назв. Б. Адамец

5562. Авакан в рецептуре. Эрнст (Avacan in der Rezeptur. Ernst Günther), Dtsch. Apoht.-Ztg, 1956, 96, № 35, 792—794 (нем.)

Даны рецептурные прописи, а также таблицы совместимости с другими препаратами дихлоргидрата изоамилового эфира α-[N-(β-диэтиламиноэтил)]-аминофенилуксусной к-ты (авакана) $C_6H_5CH(COOC_5H_{11})NH$-$CH_2CH_2N(C_2H_5)_2 \cdot 2HCl$. Он нашел широкое применение в медицине как спазмолитик, обладающий одновременно свойствами атропина и папаверина. В аптечной практике его используют для приготовления микстур (в частности — антигипертонической), пилюль и других лекарственных форм. О. Магидсон

5563. Получение морфина из отходов культуры мака. Ионеску, Крянгэ, Штефания (Extragerea morfinei din deşeurile culturiler de mac. Ionescu C. N., Creangă E., Ştefania Enache), Comun. Acad. RPR, 1956, 6, № 1, 47—49 (рум.; рез. русск., франц.)

При исследовании общепринятых способов экстракции морфина из маковых коробочек изучено также несколько оригинальных методов экстракции. Наилучшие результаты получены со смесью хлф. с 10% спирта, а также при применении способа Кабая, измененного авторами, что позволило значительно повысить выход. Л. Михельсон

5564. Оценка продажного хлоргидрата эметина. Сообщение I. Алкалоиды ипекакуаны. Аутерхофф, Диц (Die Beurteilung handelsüblicher Emetinhydrochloride. I. Mitt. Ipecacuanha-Alkaloide. Auterhoff H., Dietz H.), Arch. Pharmazie, 1956, 289/61, № 8, 422—427 (нем.)

Для оценки образцов хлоргидрата эметина (I) пользовались: 1) способом хроматографирования на бумаге, 2) флуорометрич. методом и 3) р-цией сочетания с диазотированными ароматич. аминами. Эти пробы позволяют определить примеси других алколоидов к I. Результаты хроматографич. анализа представлены в таблице. Для флуорометрич. оценки пользовались постоянным наличием в продажном I O-метилпсихотрина, легко образующегося как продукт окисления. В УФ-свете O-метилпсихотрин в отличие от чистого I интенсивно флоуресцирует. Для проведения диазореакции исследуемый хлоргидрат I растворяют в диазореактиве (ДАВ-6), осаждают 2 н. NaOH и разбавляют водой. Появляется оранжево-красное окрашивание с различными максимумами поглощения, позволяющими определить характер примеси к I. Л. Михельсон

5565. О приготовлении фармацевтических препаратов, содержащих действующие вещества *Rauwolfia serpentina* и о некоторых реакциях для их идентификации. Поджи, Матту, Алькуати (Sulle preparazioni farmaceufiche contenenti i principi attivi della *Rauwolfia serpentina* e su alcune loro reazioni di riconscimento. Poggi A. Raoul, Mattu Flavio, Alquati Mario), Chimica, 1956, 32, № 6, 240—247 (итал.)

Описано приготовление настоек, экстрактов, сиропов, помад, содержащих алкалоиды из *Rauwolfia serpentina.* Приведены хим. ф-лы основных алкалоидов и способы определения и идентификации данных компонентов хроматографированием на бумаге и цветными р-циями в настойках или в каплях, таблетках, и в других фармацевтич. препаратах, полученных из данного растения, и указаны различные случаи их применения. Л. Михельсон

5566. Источник ошибки при анализе солей стрихнина или стрихниновых препаратов. Кос, Фостер (A source of error in the assay of strychnine salts and preparations containing strychnine. Caws A. C., Foster G. E.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1956, 8, № 10, 790—798. Discuss., 798—799 (англ.)

При испытании стрихнина (I) стандартными методами обнаружено расхождение между результатами весового и объемного определения. Найдено, что I реагирует в процессе определения с $CHCl_3$, применяемым в качестве р-рителя; выделено Cl-производное I (II), присутствие которого является источником ошибки. Предложено видоизменение стандартного метода, основанное на устранении операции нагревания I с $CHCl_3$. Показано, что присутствие II не препятствует колориметрич. определению I. А. Травин

5567. Проблема упаковки опийных препаратов применительно к требованиям контроля. Хансен (Probleme der Verpackung von Opiaten unter besonderer Berücksichtigung der Kontrollmaßnahmen. Hansen Karl), Pharmaz. Ind., 1956, 18, № 11a, 470—474 (нем.)

Об упаковке, обеспечивающей контроль за сохранностью. А. Травин

5568. О способах экстракции при приготовлении инфузов и декоктов. Трандафилов, Бояджиева (Върху екстрактивната динамика на техниката за инфузиране и декоктиране. Трандафилов Тр., Бояджиева М.), Фармация (Бълг.), 1956, 6, № 3, 31—34 (болг.)

Проведена работа по сравнению методик, описанных в Фармакопеях VII и VIII. Установлено, что по способу ФVIII при приготовлении декоктов и инфузов удается извлечь более высокий процент алкалоидов белладонны, чем по ФVII, а именно до 96,66% содержащегося в белладонне кол-ва. Время нагревания не следует удлинять выше указанного в Фармакопее предела. Кол-во к-ты, рекомендуемое ФVIII, не имеет практического значения для увеличения выхода алкалоидов белладонны. Перемешивание во время нагревания для извлечения алкалоидов не оказывает решающего влияния на выход. Фарфоровую инфундирку для инфузов не требуется заменять стеклянной посудой или медицинским стеклом. Л. Михельсон

5569. Получение из моркови препарата с высоким содержанием каротина. Цукер (Výzkum zpracování karotky na preparát a výsokým obsahem karoténu. Cuker Karel), Průmysl potravin, 1955, 6, № 7, 364 (чешск.)

Изучен улучшенный способ извлечения препарата из моркови с целью использования метода для получения бета-каротина из люцерны и крапивы, которые содержат больше каротина (К), чем морковь. Из вялой моркови выжимают 50—60% сока. Сок нагревают при 85—90° до получения pH 4,5—6,0. Добавляя к соку коагулирующие белки, задерживают почти весь К. Белковый осадок занимает 1/10—1/20 часть всего объема сока. Сок сливают, осадок высушивают до получения темно-коричневой массы с содержанием 65 000 γ на 100 *г.* Масса мелется и порошок используется для витаминизации. Из высушенной сердцевины с помощью экстракции бензином получают К и из него концентрат в масле до получения определенного титра. Преимуществом этого способа являются малые

потери К (на 50% менее, чем при других способах). По советским нормам потери К достигают 40%, в то время как потери К в описанном методе составляют 15—25%. Б. Адамец

5570. **Получение пенициллина. Определение влияния добавок масла на опытной установке по ферментации. Андерсон, Терникст, Питерсон** (Penicillin production. Effect of oil in pilot plant fermentations. Anderson Ralph F., Törnquist Erik G. M., Peterson William H.), J. Agric. and Food Chem., 1956, 4, № 6, 556—559 (англ.)

При проведении ферментации периодич. добавление лярда, смешанного с 6% «Alkaterge C», дает прирост содержания пенициллина с 1400 *ед/мл* до 2000. Прибавленное сало в конц-ии до 0,1% подвергается метаболизму, стимулируя развитие плесени, удлиняя фазу накопления пенициллина. Ненасыщ. жировые к-ты быстрее метаболизируют, чем насыщ. Прибавление масла не влияет на утилизацию лактозы, но увеличивает рост мицелия на 15%. О. Магидсон

5571. **Свойства и методы определения террамицина, неомицина и ауреомицина. Пина** (Caratteri generali e metodi di dosaggio della «terramicina» «neomicina» e «aureomicina». Pina Salvatori), Chimica, 1956, 32, № 6, 255—256 (итал.)

Террамицин (I) определяют цветной р-цией с $FeCl_3$ в разб. р-ре и кислой среде или сравнением характерных полос в УФ-спектре после действия разб. щелочей и изучением цветных р-ций продуктов разложения I. Описан спектрофотометрич. метод определения I, а также ряд приемов, осуществляемых для определения I в присутствии других антибиотиков. Неомицин, в отличие от других антибиотиков, дает в р-ре специфич. цветную р-цию с р-ром нингидрина при pH 5,5—7 (сине-фиолетовое окрашивание). Ауреомицин растворим в воде в кол-ве 14 *мг* в 1 *мл*, а также в ацетоне, CH_3OH и слабо в сп. Осаждается пикриновой к-той, молибдатом аммония; образует соли с к-тами и щелочами. Он нестоек при нагревании и при pH 7, стоек при pH 2,5. Хлоргидрат его представляет собой желто-лимонного цвета прозрачные кристаллы ромбич. формы. Л. Михельсон

5572. **Азулены в фармации и косметике. Горак** (Azuleny ve farmacii a kosmetice. Horák Pavel), Farmácia, 1955, 24, № 4, 114—117 (чешск.)

Азулены получают из растений (полынь, *Matricaria Chamomilla* и др.), выделяя из них высшие ненасыщ. углеводороды, которые очищают хроматографически. Полученные таким образом азулены образуют синие или фиолетовые кристаллы. Определение содержания азуленогенных в-в в растениях производится путем 4-часовой дистилляции с водяным паром в аппарате Унгра. Полученный экстракт разбавляется до определенного объема и интенсивность синего окрашивания измеряется колориметрически. I применяют в фармации для прекращения воспалительных процессов. Азулен снижает или совсем прекращает раздражающее действие на кожу некоторых экстрактов (терпентинового, розмаринового и др.). В косметике применяется при изготовлении кремов (в кол-ве 1—2%), а также для изготовления вод для полоскания рта и зубных паст, воды для волос и т. д. I хорошо растворим в жирах, маслах, восках, парафинах и плохо растворим в воде. Б. Адамец

5573. **Повысить качество жидкого гематогена. Гуров В.**, Мясная индустрия СССР, 1956, № 2, 15—16

Изложены состав и способ произ-ва жидкого препарата типа гематогена (биогемофирина), изготовляемого в НРБ из форменных элементов дефибринированной крови крупного рогатого скота с добавлением солей Mn, Fe и Cu. В. Г.

5574. **Новый метод приготовления геминов. Гамсик, Гофман** (Nová metoda k připravě heminů. Hamsík Antonín, Hofman Miroslav), Časop lékařů českých, 1956, 95, № 28-29, 740—741 (чешск.; рез. русск., франц., нем.)

Описан новый метод получения геминов без применения спирта или ацетона. Нагревают смесь гемолизированной дефибринированной крови с 85%-ной HCOOH при 85° и отфуговывают формиат гемина, кристаллизуют и используют как исходное в-во для получения остальных геминов и протопорфирина. Аналогично получают фосфорноватистокислую соль, применяя 36%-ную молочную к-ту и фосфорноватистокислый натрий. О. Магидсон

5575. **Научные основы изготовления лекарственных форм. Фишберн** (A scientific approach to drug fornulation. Fishburn A. G.), Pharmac. J., 1956, 177, № 4841, 105—107 (англ.)

Доклад о поверхностноактивных в-вах диоктил-Na-сульфосукцинате, лаурил-сульфате Na, сульфированном касторовом масле, цетомакроголе 1000, октилфенокси-полиэтоксиэтаноле, полиоксил 40 стеарате, глицерил-моностеарате, полисорбате 80, бензалконий хлориде, бензетоний хлориде, цетримиде, о полигликолях, водорастворимых полимерах, применяемых в качестве подводящих средств. Л. Михельсон

5576. **Влияние смачивающих веществ на измельчение. Гётч, Зопф** (The role of levigating agents in particle size determination. Goettsch Robert Wayne, Zopf Louis C.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1956, 17, № 6, 396—400 (англ.)

Изучено влияние полиэтиленгликоля 400, его моностеарата (I), полиэтиленгликоля 600 (II), его монолаурата (III), твин 20 (IV), твин 60 (V), твин 80 (VI), глицерина, пропиленгликоля (VII), ланолина (VIII), прапарата Атлас G-1441 (IX), вазелинового масла и других смачивающих в-в на величину частиц лекарственного препарата при изготовлении различных мазей на основе, содержащей 3% холестерина, 3% хлопкового масла и 94% белого петролатума. Применение указанных смачивающих в-в оказывает значительное, но неодинаковое влияние на измельчение и распределение лекарственного препарата в мази. При изготовлении серной мази могут быть рекомендованы I, III, IV, V, VI, VIII и IX; для дегтярной мази наилучший результат получен при применении I и IV, для резорциновой мази — VII, для мази, содержащей перуанский бальзам — I, II, III, IV и V. А. Травин

5577. **Применение и испытание концентрированного раствора сорбита (кариона жидкого и кариона Ф жидкого) в фармации. Брейнлих** (Anwendung und Prüfung von konzentrierter Sorbitlösung (Karion flüssig und Karion F flüssig) in der Pharmazie. Breinlich J.), Dtsch. Apoth.-Ztg., 1956, 96, № 31, 709—711 (нем.)

Карион Ф жидкий и карион жидкий представляют собой сиропообразные, бесцветные, 70%-ные р-ры сорбита (I). Первый из них используется для наружного употребления, заменяя глицерин. Указаны многочисленные возможности применения I. Предложен ряд рецепторов с I, а также методы их испытания для включения в Фармакопею. Л. Михельсон

5578. **Комбинированное действие кобальта-60 и хлорбутанола при стерилизации офтальмологических растворов. Уэбб, Хейс** (Combining the effects of cobalt-60 and chlorobutanol for sterilizing ophthalmic solutions. Webb John W., Hayes C. V.), Bull. Amer. Soc. Hospital Pharmacists, 1956, 13, № 5, 466—471 (англ.)

Стерилизация 0,25%-ного р-ра салицилата физостигмина (I) и 2,2%-ного р-ра флуоресцеин-Na (II)

комбинированным действием ионизирующей радиации (Co-60) и хлорбутанола (III) при продолжительном γ-облучении р-ра I приводит к частичному разрушению препарата. Добавление к р-ру 0,5% III сокращает потребное для стерилизации время. В присутствии III в р-рах I и II после 2-часового воздействия Co-60 не обнаружено заметных изменений.

А. Травин

5579. **Изготовление ампул с сухими веществами в малом производственном масштабе.** **Дольдер** (Herstellung von Trockenampullen im Kleinbetrieb. Dolder R.), Pharm. acta helv., 1956, **31**, № 6, 335—338 (нем.; рез англ., франц., итал.)

Лекарственный препарат растворяют в возможно малом кол-ве воды или соответствующего р-рителя (с низкой т-рой кипения, хорошо растворяющий препарат и образующий его стабильный р-р). Р-р фильтруют до полной прозрачности и немедленно наполняют им предварительно вымытые, простерилизированные, сухие ампулы (А). Поместив А в термостат с установленной т-рой или в вакуум-термостат, упаривают р-ры досуха; при этом в А остается чистое кристаллич. в-во, не дающее при растворении в воде суспендированных частичек. А тщательно запаивают и еще раз выдерживают при т-ре, убивающей микроорганизмы.

Л. Михельсон

5580. **Исследование устойчивости сухих препаратов. I. Устойчивость различных солей тиамина в препаратах.** **Ямамото, Такахаси, Харада** (粉末性製剤の安定性に關する研究. 第1報. 製剤中の諸種ビタミン B, 塩の安定性. その 1. 山本隆一, 高橋哲也, 原田正男), 藥學雜誌. Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 7, 853—855 (японск.; рез. англ.)

Для стабилизации тиамина (I) в различных сухих препаратах и выяснения соотношения между свойствами и устойчивостью разных солей I приготовлен ряд солей I с различной растворимостью в воде и кислотностью; устойчивость водн. р-ров этих препаратов обусловлена, в качестве главного фактора гидролиза и окислительного разложения соли, pH р-ра соли I. Кислые соли I устойчивы, нейтр. соли I, как правило, не устойчивы.

Ю. Вендельштейн

5581. **Идентификация таблеток по цветным пятнам на бумаге. I. Комплексы с медью и кобальтом.** **Купер** (Tablet identification by spot tests on paper. I. Complexes with copper and cobalt. Cooper Peter), Pharmac. J., 1956, **177**, № 4838, 53—54 (англ.)

Способ основан на образовании цветных пятен на бумаге при обработке 1%-ными водн. р-рами $(CH_3COO)_2Cu$ (I) и $(CH_3COO)_2Co$ (II) и 10%-ным р-ром изопропиламина в ацетоне. Для соединений, содержащих амино- или иминогруппу, характерными являются следующие цветные р-ции (указан цвет пятна соответственно с I и с II): барбитураты и гидантоины — сине-фиолетовый и фиолетовый (Ф); тиобарбитураты и тиоурацилы — зеленый (З) и З; тиосемикарбазоны — З и З; семикарбазоны — оранжевый (О) и О; гидразиды — З и О; имидазолины — Ф и от синего до Ф; ксантины — от Ф до пурпурного (с обоими реактивами); сульфонамиды — З и пурпурный.

А. Травин

5582. **Влажные и сухие методы покрытия таблеток.** **Купер, Гансел** (Tablet coating... wet and dry. Cooper Jack, Gunsel William), Drug and Cosm. Ind., 1956, **79**, № 1, 38—39, 108, 118, 120—121, 124 (англ.)

Описание методов покрытия и различных покрытий (стеариновая к-та, толуанский бальзам, таурохолят натрия, шеллак, цетиловый спирт, толуанский сандарак, кератин, зеин, жиры и жирные к-ты, ацетатфталят целлюлозы).

Л. Михельсон

5583. **Покрытия, стойкие к желудочному соку. V. Метилцеллюлозо- и этилоксиэтилцеллюлозомоноэфиры.** **Какэми, Уно, Кусуда, Ида** (エンテリックコーテイングの研究. 第 5 報. Methylcellose Dihydrogen Dicarbonates 並びに Ethylhydroxyethyl cellulose Dihydrogen Dicarbonates について. 掛見喜一郎, 宇野豊三, 楠田多樹, 伊田忠夫), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 2, 197—200 (японск.; рез. англ.)

Моноэфиры метилцеллюлозы с фталевой к-той (I) и янтарной (II), и соответствующие моноэфиры этилоксиэтилцеллюлозы: (III) и (IV) были приготовлены и изучались в отношении их способности служить кишечными покрытиями (КП). Оказалось, что I и III являются очень хорошими КП при обычном способе обработки в дражировочном котле в р-ре дихлорэтана или этанола, или этанола с хлороформом для I и III и ацетона и этанола для III. Ввиду того что II и IV практически нерастворимы в органич. р-рителях их применяли в виде водн. р-ра. Найдено, что IV может служить КП, II набухает от влаги и не годится для покрытия.

О. Магидсон

5584. **Физические методы при испытании жировых основ.** **Соргдрагер** (Fysisch onderzoek van vetten. Sorgdrager P.), Pharmac. weekbl., 1956, 91, № 22, 809—812 (гол.; рез. англ.)

Описан опыт применения стандартного метода «проникания конуса» для испытания употребляемых в фармацевтич. препаратах жировых основ (вазелин и ланолин). Найдено, что для достижения максимума проникания 60-ти предусмотренных методом ударов недостаточно. Подвергнутые испытанию образцы очень медленно приобретают свою первоначальную консистенцию; их «температура капли» не изменяется. Высказано мнение, что метод может быть применен для испытания мазевых основ, особенно нового типа (силиконы, карбовакс), а также для оценки и улучшения существующих рецептов мазей.

А. Травин

5585. **Метилцеллюлоза в качестве основы.** **Троттер, Хокинс, Парротт** (Methyl cellulose as a troche base. Trotter G. F., Hawkins D. B., Parrott E. L.), Amer. J. Pharmacy, 1956, 128, № 2, 50—56 (англ.)

Предложена рецептура прессованных таблеток (I) с метилцеллюлозой (70%) в качестве основы, содержащих 25% тончайшего порошка сахара и 5% трисиликата магния. Эти I тверже и медленнее выделяют включенную в их состав краску, чем I на сахарной основе. Результаты исследования in vivo и in vitro показали, что метилцеллюлозные I растворяются в 10 раз медленнее, чем I на сахарной основе. По мере растворения метилцеллюлозных I повышается их вязкость, способствующая более длительному контакту лекарственного препарата со слизистой оболочкой рта.

Л. Михельсон

5586. **Гибкая желатиновая капсуля.** **Ноттон** (The flexible gelatin capsule. Notton H. E. F.), Pharmac. J., 1956, **177**, № 4839, 69—70 (англ.)

В состав оболочки капсули (I) входят желатина, пластификатор (обычно глицерин), предохраняющее в-во и различное кол-во воды. От содержания воды в I зависит ее гибкость и ряд других свойств. Так, напр., шарообразная I имет хорошую гибкость при 40—50% влажности, становится твердой при 20% и слишком мягкой при 80—90% влаги. Описано обращение с I, содержащими витамины. Указана необходимость прибавления к витаминам в I антиокислителей и стабилизирующих в-в. О подходящей влажности I судят по степени их гибкости, определчемой в сотых долях миллиметра во время сжатия I между двумя параллельными поверхностями в течение 20 сек. с примене-

нием стандартной сжимающей силы. Указаны условия и способы упаковки готовых I. Л. Михельсон

5587. **Применение хроматографии на бумаге при контроле медикаментов. Якубец, Лашкова, Сламова** (Použití papírové chromatografie při kontrole magistraliter připravovaných prášků. Jakubec Ivo, Lašková Věra, Slámová Eva), Farmácia (Českosl.), 1956, 25, № 5, 137—143 (чешск.; рез. русск., нем.)

В качестве наиболее подходящего реактива рекомендуют смесь хлорного железа с р-ром железосинеродистого калия в предложенной модификации из-за большой реакционной чувствительности смеси и возможности общего применения ее в отношении аспирина, пирамидона, антипирина, атофана фенацетина, хинина и в некоторых случаях кодеина, содержащихся в рецептурных порошках. Л. Михельсон

5588. **Рентгенографический анализ алкалоидов и синтетических продуктов с наркотическим действием. Карелли** (L'analisi roentgenografica nella ricerca tossicologica de alcaloidi e sintetici ad azione stupefacente. Carelli V.), Farmaco Ed. scient., 1956, 11, № 4, 317—335 (итал.; раз. англ.)

Метод применен для идентификации алкалоидов и синтетич. наркотиков в порошкообразном виде. Изучались спектры порошков указанных в-в, взятых как в свободном виде, так и в виде хлоргидратов, а также для их производных, полученных осаждением реактивом Майера или пикриновой к-той. Метод представляет возможность качеств. анализа смесей наркотиков даже при наличии чрезвычайно малых кол-в в-в. Л. Михельсон

5589. **Полярографическое определение эндиарона. Волкова, Иха** (Polarografické stanovení endiaronu. Volková Věra, Icha František), Českosl. farmac., 1956, 5, № 7, 406—408 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Предложен метод полярографич. определения эндиарона (I) (смеси 5,7-дихлор-8-оксихинолина и 5-хлор-8-оксихинолина) в таблетках и мазях, при $pH > 8$. Экстракцию I производят 2 *М* р-ром HCl, прибавляют спирт, нейтрализуют на метиловый красный и прибавляют фосфатноборатный буфер (pH 7,8). Чтобы удержать конц-ию I на уровне 10^{-3} *М*, содержание спирта в р-ре не должно быть $< 40\%$. При анализе мазей извлечение I производят из расплавленной мази или ее р-ра в C_6H_6. При применении для экстракции полярографически чистого диоксана нейтр-ция является излишней. Для различения I от 8-оксихинолина применяют буферный р-р с pH 12. А. Травин

5590. **Прямое определение методом титрования элементарной серы в фармацевтических препаратах. Грунтова, Душинский** (Priame titračné stanovenie elementárnej síry vo farmaceutických prípravkoch. Gruntová Z., Dušinský G.), Českosl. farmac., 1956, 5, № 5, 275—277 (словацк.; рез. русск., англ., нем.)

Способ основан на р-ции S (I) с KCN в смеси вода-ацетон. Определение было ускорено прибавлением небольшого кол-ва CS_2 при растворении I в среде, содержащей ацетон. В таблетках и порошках I определяют следующим образом: к навеске образца, содержащей 10 *мг* I, прибавляют 1 *мл* CS_2; нагревают, затем прибавляют 20 *мл* ацетона. Отфильтровывают нерастворившиеся в-ва на стеклянном фильтре — ионы тяжелых металлов, образуя комплексные соединения с цианидом, могут помешать титрованию — к прозрачному фильтру прибавляют 4 *мл* воды. Титрование ведут при нагревании на электрич. плитке (в качестве индикатора прибавляют 6 капель 0,1% спирт. р-ра бромкрезолкрасного) до изменения окраски с желто-зеленой в сине-фиолетовую. Титруют 0,05 молярным р-ром NaCN. Содержание I в таблетках и порошках было описанным способом определено в присутствии сантонина, ZnO, H_3BO_3, белой глинки и основного нитрата висмута. I в серной мази (Чехословацкая Фармакопея, 2-е издание) и в промышленном продукте каптосульфоил, содержащем CS_2 CCl_4, $CHCl_3$, эфир и касторовое масло, определялась аналогичным способом. При определении I в мазях фильтрация необязательна. Время анализа (с растворением препарата) — 10 мин., точность метода — 1,5%. Л. Михельсон

5591. **Определение этианацина. Какач, Вейделек** [Staonovení ethiasinu (2-hydroxyethylesteru kyseliny nikotinové). Kakáč Bohumil, Vejdělek Zdeněk J.], Českosl. farmac., 1956, 5, № 3, 140—146 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

При действии никотиноилхлорида на этиленгликоль кроме главного, нужного продукта-этианацина, β-оксиэтилникотината, (I) образуется также диникотинат этиленгликоля (II) и никотиновая к-та (III). Ввиду того, что II делает инъекционные р-ры I неустойчивыми, был разработан полярографич. метод определения I в присутствии II, а также III. После отделения I и III от II на основе различной растворимости в щел. среде, II может быть также определен полярографически с точностью до 0,1%; III определяют объемным методом. О. Магидсон

5592. **Идентификация и количественное определение метиландростендиола в таблетках. Ледвинова, Гайс** (Důkaz a stanovení methylandrostendiolu v tabletách. Ledvinová Z., Hais I. M.), Českosl. farmac., 1956, 5, № 7, 404—406 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Идентификацию метиландростендиола (I) в таблетках производят методом хроматографии на бумаге в системе $HCONH_2$ — хлф — бзн. (проявитель — H_2SO_4). Предложен также способ колич. определения I хроматографич. или (в присутствии других хромогенов) фотоколориметрич. путем (в последнем случае при помощи цветной р-ции с H_2SO_4). А. Травин

5593. **Определение хлорамфеникола методом диазотирования. Ван Цзы-хун** (氯霉素含量测定法的研究（二）快速重氮化法. 王子鸿)， 藥學學報, Яосюэ сюэбао, 1956, 4, № 3, 201—207 (кит.; рез. англ.)

Навеску 0,3 *г* хлорамфеникола обрабатывают 10 мин. на водяной бане при т-ре не ниже 85°, 2 *г* Zn-пыли, 20 *мл* воды и 20 *мл* разб. HCl (1 : 1), охлаждают, фильтруют, промывают водой, к фильтрату прибавляют 10 *мл* HCl и 2 *г* KBr и титруют 0,05 *м* $NaNO_2$ при т-ре $< 27°$ до устойчивого посинения йодкрахмального индикатора в течение 5 мин.; 1 *мл* 0,05 *М* $NaNO_2$ эквивалентен 0,01616 *г* хлорамфеникола. Определение продолжается 30 мин. Результаты воспроизводимы с средним отклонением ±0,15%. Ю. Вендельштейн

5594. **Испытание качества пластырей. Рыбарж** (Kontrolní hodnocení lepivých náplastí. Rybář Dalibor), Českosl. farmac., 1956, 5, № 5, 296—299 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Для определения качества пластырей, по способу, описанному по Американской Фармакопее 14, предложено усовершенствование, дающее возможность непрерывно прижимать пластырь к подкладке из бакелита. Кратко описаны конструкция аппаратуры и метод определения, который автор предлагает включить в число Чехословацких государственных стандартов. Л. Михельсон

5595. **Количественное определение действующих веществ в лекарственных материалах по Чехословацкой Фармакопее 2. I. Алкалоидное и гликозидное сырье. II. Дубильные, горькие, слизистые и прочие материалы. Бесварт, Блажек** (Stanovení obsahu drog v ČsL 2. I. Drogy alkaloidní a glykosidní. II. Drogy trislovinne, horcjnne, slizove as různymi obsa-

hovymi latkami. Böswart J., Blažek Zd.), Českosl. farmac., 1955, 4, № 7, 363—368; № 8, 431—433 (чешск.)

I. Обзор указанных методов для 14 видов алкалоидного и 19 видов глюкозидного сырья.

II. Методы для 5 видов дубильных, 6 видов горьких и 2 видов слизистых в-в. В статье дан также обзор по аналогичным испытаниям, приведенным в Фармакопеях различных стран. Б. Адамец

5596. Дополнение к главе о сиропах в Чехословацкой Фармакопее 2. Филип (Příspěvek k lékopisným syrupům. Filip Alexander), Farmácia, 1955, 24, № 5, 148—153 (чешск.)

Сиропы, особенно малоконцентрированные, являются хорошей питательной средой для микроорганизмов (бактерий, плесени и т. д.). Для консервирования сиропов применяют муравьиную к-ту, SO_2, салициловую к-ту, эфиры пара-оксибензойной к-ты, а также используют олигодинамич. действие серебра и ультразвук. Хранить сиропы необходимо при низкой т-ре и в сухом помещении. Б. Адамец

5597 Д. Обработка таблеток скользящими веществами и количественное определение скользящих веществ для таблеток. Стрикленд (A study of the fundamental aspects of tablet lubrication and the quantitative evaluation of tablet lubricants. Strickland William Alexander, Jr. Doct. diss. Univ. Wisconsin, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 12, 2517 (англ.)

5598 Д. Исследование эмульгаторов для фармацевтических эмульсий. Сирагуса (A study of some emulsifiers for pharmaceutical emulsions. Siragusa Josephine Marie. Doct. diss. Univ. Florida, 1955), Dissert Abstrs, 1955, 15, № 12, 2517 (англ.)

5599 Д. Вопросы промышленного использования никотина. Сантаи (A narkotin ipari hasznosításának kérdesei. Szántay Czaba. Opiánsavbol kiindulo szintezisek.— Kand. értekezes tezisei. Tudomanyos Minősitő Bizottsag. Budapest, 1956, 51), Magyar nemzeti bibliogr., 1956, № 5, 155 (венг.)

5600 П. Соли дихлорацетоксиаминопропанола и способ их получения (Dichloracetoxy-aminopropanol salts and process for the manufacture thereof) [Parke, Davis and Co.]. Англ. пат. 728682, 27.04.55

Соли *-трео*-1-(4′-нитрофенил)-1-дихлорацетокси-2-амино-3-оксипропана с минер. к-тами получают обработкой D-*трео*-2-дихлорметил-4-оксиметил-5-(4′-нитрофенил)-оксазолина минер. к-той в органич. р-рителе, содержащем малое кол-во воды. Продукты обладают свойствами хлорамфеникола, в который они переходят при действии щелочи. В примерах приведено действие спирт. р-ра HCl на р-р оксазолина в несушеном ацетоне, содержащем H_2O и конц. HCl, на р-р оксазолина в спирте. О. Магидсон

5601 П. Холиновые соединения (Choline compounds) [Nepera Chemical Co., Inc.]. Англ. пат. 736443, 7.09.55

Соединения общей ф-лы $[(CH_3)_3NC_2H_4OH]X$, (X — остаток диалкилксантина, в котором алкил содержит $\leqslant 2$ атомов С, а в положении 8 может стоять некислотный заместитель) получают р-цией холина с диалкилксантином. Эти продукты, особенно производные диметилксантина, имеют терапевтич. значение. Холинхлорид обрабатывают р-ром KOH в CH_3OH и после отделения KCl р-р нагревают с изопропаноловой суспензией теофиллина, или 8-бромтеофиллина, или 8-хлортеофиллина, или 8-нитротеофиллина дигидрата. В других примерах диалкилксантином служит теобромин-1,7-диметилксантин, диэтил-, метилэтилксантин, а также их 8-производные. О. Магидсон

5602 П. Способ получения О-ацильных производных оксифенилтиомочевины. Шрадер (Verfahren zur Herstellung von O-Acylderivaten der Oxyphenylthioharnstoffe. Schrader Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 932064, 28.08.55

Для получения указанных в-в оксифенилтиомочевину обрабатывают хлорангидридом в присутствии разбавителей и в-в, связывающих к-ту. 7,5 *г* Na суспендируют в 40 *мл* C_6H_6 и прибавляют 130 *мл* абс. спирта. К перемешиваемому р-ру прибавляют р-р 51 *г* *п*-оксифенилтиомочевины (I) в 750 *мл* абс. спирта при 55—60° прибавляют по каплям 60 *г* монохлорангидрида О-диэтилтиофосфорной к-ты (II), после чего нагревают 1 час при 70°. Охлаждают, отделяют NaCl и отгоняют спирт: эфир диэтилтиофосфорной к-ты и I т. пл. 109° из бзл.+ петр. эфир, выход 52%. *о*-Оксифенилтиомочевина и II → О-эфир диэтилтиофосфорной к-ты и *о*-оксифенилтиомочевины, т. пл. 119° (из бзл.+ петр. эф.), выход 45%; *м*-оксифенилтиомочевина и II → О-эфир диэтилтиофосфорной к-ты и *м*-оксифенилтиомочевины, т. пл. 69° (из $CHCl_3$ + петр. эфир); 51 *г* I и хлорангидрид диэтилового эфира фосфорной к-ты → О-эфир этой к-ты и I (31 *г*), т. пл. 105° (из $C_6H_6 + CHCl_3$); I и хлорангидрид диметилкарбаминовой к-ты → О-эфир диметилкарбаминовой к-ты и I, т. пл. 174° (из сб. сп.), выход 20%; 51 *г* I и 23 *г* метансульфохлорида → 10 *г* О-эфира метансульфокислоты и I; I и $ClCOOC_2H_5$ О-карбэтоксиэтиловый эфир I, т. пл. 125—127°, выход 50%; I и CH_3COCl в присутствии водн. NaOH → О-ацетильное производное I, т. пл. 162°. Продукты обладают сильным бактериостатич., в частности туберкулостатич. действием, некоторые из них могут применяться для защиты растений от вредителей. В. Красева

5603 П. Способ получения терапевтически ценных производных сульфаниламида. Дорн, Дидрих (Verfahren zur Herstellung von therapeutisch wertvollen Mitteln der *p*-Aminobenzolsulfonamid-Reihe. Dohrn Max, Diedrich Paul) [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 933340, 22.09.55

Для получения соединений общей ф-лы: *п*-$NH_2C_6H_4SO_2NHX$ (X — остаток 2-пиримидина, незамещ. или 4 и 6-замещ. $\leqslant 2$ CH_3, а также 4-связанный 2,6-диметилпиримидин) молекулярное кол-во амида бензосульфокислоты, имеющего 4-заместитель, способный превращаться в NH_2-группу, конденсируют с замещ. или незамещ. 2-галоидпиримидином, или с 4-галоидо-2,6-диметилпиримидином, а затем переводят в соединение со свободной NH_2-группой. По другому варианту замещ. бензолсульфохлорид конденсируют с соответствующим аминопиримидином в присутствии конденсирующих средств или же без них, после чего переводят в соединение с NH_2-группой. Нагревают 26,4 *г* 4-карбэтоксисульфанилхлорида (I) с 12,3 *г* 2-амино-4,6-диметилпиримидина в 50 *мл* пиридина при 80—90° 15 мин.; осаждают водой кристаллич. осадок карбэтоксисоединения, т. пл. 194° (из сп.), которое нагревают 1 час с 4 молями 2 н. NaOH при 80° и выделяют 2-сульфаниламидо-4,6-диметилпиримидин, т. пл. 198—200° (из сп.). Аналогично из 26,4 *г* I и 12,3 *г* 4-амино-2,6-диметилпиримидина (кианметина) получают продукт конденсации с т. пл. 246° (из сп.), из которого описанным выше способом выделяют 4-сульфанил-2,6-диметилпиримидин, т. пл. 240°; из 24,6 *г* I и 9,5 *г* 2-иминопиримидина получают промежуточное карбэтоксисоединение с т. пл. 237° (из воды), а из него 2-сульфанилпиримидин, т. пл. 255—256° (из сп.). О. Магидсон

5604 П. Способ получения ацилгидразонов циклоалканонкарбоновых кислот (Process for the preparation of cycloalkanoncarboxylic acid acylhydrazones) [Lepetit Soc. Per Azioni]. Англ. пат. 738547, 12.10.55

Соединения общей ф-лы: $A—CONHN=\underset{|_____|}{CCH_2(CH_2)_n}$, содержащие карбоксил, в которых A — моновалентный остаток насыщ. или ненасыщенного с нормальной или разветвленной цепью углеводорода, или арил, или алициклич. или гетероциклич. радикал, который может содержать галоид или нитрогруппу, *n*-1-5, получают в форме солей конденсацией соответствующей циклоалканонкарбоновой к-ты в р-ре гидроокиси щел. или щел.-зем. металла с гидразидом $A—CONHNH_2$. В примерах приведено получение изоникотинилгидразона 2-циклогексанонкарбоновой к-ты, *n*-нитробензоилгидразона 3-циклопентанонкарбоновой к-ты, 2-теноилгидразона 4-циклогексанонкарбоновой к-ты и изоникотинилгидразона 3-циклопентанонкарбоновой к-ты.

5605 П. Способ получения водорастворимых солей *n*-аминоазобензол-ω-метансульфоновой к-ты и их гомологов. **Эттель, Гебкий** (Způsob přípravy ve vodě rozpustných solí kyseliny p-amino-azobenzen-ω-methansulfonové a jejich homologů. Ettel Viktor, Hebký Jaromír). Чехосл. пат. 84847, 2.10.55

Соответствующее исходное амино-азосоединение (I) конденсируют с избытком формальдегидбисульфита (1,1—1,2 моля на 1 моль) в метаноле или этаноле при т-ре кипения с обратным холодильником. Процесс ведут до тех пор, пока продукт конденсации не станет полностью водорастворимым, после чего при охлаждении выделяют продукт, который в случае надобности очищают перекристаллизацией. Пример. В. 18,6 *кг* водн. 37%-ного CH_2O при постоянном перемешивании вводят 62,8 *кг* бисульфитного р-ра плотностью 1,33, после чего реакционную смесь нагревают до 50°, прибавляют р-р 45,0 *кг* *о*-аминоазотолуола в 230 *л* 96%-ного спирта и смесь кипятят до полного растворения отобранной пробы в избытке воды. После охлаждения смеси выкристаллизовавшуюся часть продукта отсасывают, а маточный р-р сгущают для дальнейшей кристаллизации продукта. Обе части кристаллич. продукта соединяют и кристаллизуют из горячей воды или разб. ~ 75%-ного этанола. Выход чистого продукта составляет 55 *кг* (80,6% от теории), т. пл. 206—207°. В сравнении с исходным (I) продукт в гораздо большей степени обладает заживляющим и бактерицидным действием при лечении ран, а также применим в качестве основ для мазей, содержащих воду. И. Е.

5606 П. Способ получения смесей сложных эфиров *n*-бутиламинобензойной кислоты с монометиловыми эфирами полиэтиленгликолей (Verfahren zur Herstellung eines Gemisches von *p*-Butylaminobenzoesäureestern von Polyäthylenglykolmonomethyläthern) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 298677, 16.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 21, 4885 (нем.)]

Указанные эфиры ф-лы $C_4H_9NHC_6H_4COO(CH_2CH_2O)_{18}$-$CH_2CH_2OCH_3$ (в этой ф-ле индекс 18 является характеризующим средний мол. вес) применяются в качестве терапевтич. средств. Нагревают монометиловый эфир полиэтиленгликоля (средний мол. в. 900) с этиловым эфиром *n*-бутиламинобензойной к-ты в вакууме при 140—145°, охлаждают, прибавляют 2 н. CH_3ONa в CH_3OH и нагревают еще раз в вакууме при 140—145°, получают мягкую бесцветную воскообразную массу, растворимую в воде и большинстве органич. р-рителей, кроме алифатич. углеводородов. В. Уфимцев

5607 П. Способ получения оптически активной (2-кето-10 - метил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7-)-уксусной кислоты и ее гомологов. **Або, Харукава, Исикава, Мики, Цуно, Тога** (光學的活生 2— ケト-10-メチル—2·3·4·5·6·7·8·9·10—オクタハイドロナフチル一酢酸及びその同族體の製造法. 阿部泰夫, 春川忠二, 石川尙, 三木卓一, 角正夫, 梅正), 武田藥品工業株式會社, Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5221, 21.08.54

Являющиеся аналогами сантонина α-(2-кето-10-метил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-уксусную к-ту и ее $C_{(1)}$- и $C_{(11)}$-замещенные разлагают на оптич. изомеры обработкой солями оптически активных органич. оснований. 12 *г* α-(2-кето-1,10-диметил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-пропионовую к-ту (I) нагревают с р-ром 22 *г* бруцина и 30 *мл* спирта, оставляют р-р несколько часов стоять при 20°, отфильтровывают и несколько раз промывают холодным CH_3OH 15 *г* труднорастворимой бруциновой соли I (Iа), т. пл. 125°. Частичным упариванием в вакууме маточного фильтрата выделяют еще 0,6 *г* **Iа**. 15 *г* **Iа** разлагают обработкой 15 *г* 5%-ного р-ра NaOH, отфильтровывают и извлекают остаток бруцина $CHCl_3$ и подкислением HCl водн. щел. р-ра выделяют и кристаллизуют из CH_3OH 5,5 *г* *d*-I, т. пл., 121—122°, $[\alpha]^{16}D$ (в сп.) +91°. Из маточного р-ра от **Iа** полностью удаляют в вакууме р-ритель и обработкой остатка водн. р-ром NaOH выделяют к-ту, к 5,1 *г* которой прибавляют р-р 3,3 *г* *d*-эфедрина в 25 *мл* этилацетата, слегка подогревают до растворения и охлаждением р-ра выделяют 8,2 *г* *d*-эфедриновой соли **I** (**Iб**), кристаллизацией которой несколько раз из этилацетата получают 4,5 *г* чистой **Iб**, иглы, т, пл. 123°. $[\alpha]^{15}D$ (в сп.) —37°. Разложением 4,5 *г* **Iб** получают 2,8 *г* *l*-I, палочки, т. пл. 121—122° (из CH_3OH), $[\alpha]^{15}D$ —90°. К р-ру 0,36 *г* $NaHCO_3$ в 8 *мл* воды постепенно прибавляют 1,2 *г* α-(2-кето-1,10-диметил- 2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-метилмалоновой к-ты (**II**; т. разл. 192°), к полученному р-ру прибавляют 1,5 *г* хлоргидрата хинина в 20 *мл* воды и выделяют полутвердую хининовую соль II; водн. слой удаляют, остаток растворяют в горячем CH_3OH и по охлаждении получают 1,5 *г* хининовой соли II (IIа), т. пл. 182° (разл.), $[\alpha]^{19}D$ —101,2°. Аналогичным разложением **IIа** (с применением эфира в качестве р-рителя для удаления хинина) выделяют 0,5 *г* *d*-II, т. пл. 195° (разл., из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{19}D$ (в сп.) +25,7°. К маточному р-ру от **IIа** прибавляют 5%-ный р-р NaOH и эфир для извлечения хинина, подкислением водн. щел. слоя выделяют и несколько раз кристаллизуют из водн. CH_3OH *l*-**II**, $[\alpha]^{19}D$ (в сп.) —25°. С. П.

5608 П. Алкиламиноалкильные эфиры оксициклогексилбензойных кислот. **Саюн, Фост** (Alkylaminoalkyl esters of hydroxycloclohexyl benzoic acid. Sahyun Melville, Faust John A.) [Sahyun Laboratories]. Пат. США 2730544, 10.01.56

Эфиры общей ф-лы 3-, 4-, или 5-C_6H_{11}-2-$HOC_6H_3COOC_n \cdot H_{2n}NR_2$ (I) (**Iа** — 3-C_6H_{11}-, **Iб** — 4-C_6H_{11}-, **Iв** — 5-C_6H_{11}-), где R — CH_3, C_2H_5, C_3H_7, *изо*-C_3H_7, *н*-C_4H_9, *втор*-C_4H_9, *трет*-C_4H_9, C_5H_{11}, *изо*-C_5H_{11} и т. д., а C_nH_{2n} — этилен (Э), пропилен, изопропилен (И), бутилен, *втор*-бутилен, *трет*-бутилен и т. д., получают гидрированием соответствующей фенилсалициловой к-ты в водн. CH_3COOH при 60—90° (лучше 70—80°) и 2—4,7 *атм* (лучше 3,4 *атм*) над Pt (из PtO_2) с последующей обработкой $R_2NC_nH_{2n}X$, где X — Cl и Br, напр. в *изо*-C_3H_7OH (II), лучше при кипячении. I очищают через хлоргидрат (ХГ). Получены соли I с HCl и другими к-тами в среде II или смеси спирт-этилацетат. I при разбавлении $^1/_{10000}$ обладают гермицидным и бактерицидным действием, очень активны против *Trichophyton rubrum*. Суспензию 10,7 *г* 5-фенилсалициловой к-ты в 150 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют 3 часа над 0,2 *г* Pt (из PtO_2) при 70—80° и 3,4 *атм*, получают 2-окси-5-циклогексилбензойную к-ту (III), выход 80—85%, т. пл. 149—150°. 2,2 *г* III и 1,4 *г* β-диэтиламиноэтилхлорида кипятят 12 час. в 50 *г* **II**, получают ХГ **Iв**, где R — C_2H_5, C_nH_{2n} — Э, выход 60%, т. пл. 167—168° (из II-эф.). Аналогично получены ХГ **Iв**, R — *изо*-C_3H_7, C_nH_{2n} — Э, т. пл. 163—164°; ХГ **Iв** R — CH_3, C_nH_{2n} — И, т. пл. 203—204°; ХГ **Iб** R — C_2H_5,

C_nH_{2n} — Э, т. пл. 161—162°; ХГ Iб R — CH_3, C_nH_{2n} — И, т. пл. 162—164°; ХГ Iб R — *изо*-C_3H_7, C_nH_{2n} — Э, т. пл. 167—168°; ХГ Iб R — CH_3, C_nH_{2n} — Э, т. пл. 196—197°; ХГ Ia, R — *изо*-C_3H_7, C_nH_{2n} — Э, т. пл. 166—167°; ХГ Ia, R — CH_3, C_nH_{2n} — Э; т. пл. 206—207° (разл.); ХГ Ia R — C_2H_5, C_nH_{2n} — Э, т. пл. 191—192°; ХГ Ia, R — CH_3, C_nH_{2n} — И, т. пл. 189—190°. Р-р 3,5 *г* ХГ Ia, R—C_2H_5, C_nH_{2n} — Э, в 125 *мл* воды экстрагируют эфиром, водн. р-р подщелачивают небольшим избытком NaOH. Щел. смесь обрабатывают эфиром, эф. экстракт сушат. Перегонкой получают Ia, R — C_2H_5, C_nH_{2n} — Э, т. кип. 165—166° / 0,5 *мм*. К р-ру 1,9 *г* этого продукта в CH_3OH добавляют р-р 0,9 *г* $(CHOHCOOH)_2$ в CH_3OH. Остаток после отгонки р-рителя в вакууме перекристаллизовывают из $(CH_3)_2CO$; получают с 79%-ным выходом битартрат Ia, R — C_2H_5, C_nH_{2n} — Э, т. пл. 87—98°. Аналогично получают пикрат, т. пл. 123—124°. И. Шалавина

5609 П. Способ изготовления спазмолитически и антигистамино-активного дифенилметил-β-пиперидиноэтилового эфира. Йилек, Протива (Způsob přípravy spasmolyticky a antihistaminově účinného difenylmethyl-β-piperidinoethyletheru. Jílek Jiří, Protiva Miroslav). Чехосл. пат. 85561, 15.02.56

Конденсируют β-пиперидиноэтанол с дифенилметилгалогенидом в присутствии безводн. щел. соли угольной к-ты. 207 *г* безводн. K_2CO_3 и 129 *г* β-пиперидиноэтанола нагревают при размешивании на масляной бане до 100° и приливают по каплям 202 *г* дифенилметилхлорида в течение 1 часа при 100°. Затем нагревают в интервале 130—150° в течение 10 час. Отфильтровывают выпавшие после охлаждения KCl и K_2CO_3, фильтрат подвергают вакуумному фракционированию и собирают фракцию дифенилметил-β-пиперидиноэтанолового эфира с т. кип. 187—189°/2 *мм*; выход 75%; хлоргидрат, т. пл. 168—169° (из этилацетата); бромгидрат, т. пл. 141—143°; йодметилат, т. пл. 183—185° (из сп.). Б. Адамец

5610 П. 2-метил-3-амино-4,5,6-пиридинтрикарбоновая кислота (2-Methyl-3-amino-4:5:6-pyridinetricarboxylic acid) [Lilly and Co., E.]. Англ. пат. 736344, 7.09.55

Обрабатывают триэфир 2-метил-3-циан-4,5,6-пиридинтрикарбоновой к-ты (I) H_2SO_4, чтобы превратить циангруппу в амид или имид (в зависимости от т-ры р-ции), затем обрабатывают солями хлорноватой к-ты и получают 2-метил-3-амино-4,5,6-пиридинтрикарбоновую к-ту (II) дигидрат. Триэтиловый эфир I обрабатывают 97%-ной H_2SO_4 при 25—40°, полученный триэтиловый эфир 2-метил-3-карбоксамидо-4,5,6-пиридинтрикарбоновой к-ты после обработки NaClO дает II. Триэтиловый эфир I обрабатывают при 85—90° 97%-ной H_2SO_4, образуется диэтиловый эфир 2-метил-3,4-карбоксимидо-5,6-пиридиндикарбоновой к-ты, который с NaClO дает II. О. Магидсон

5611 П. Триэфир 2-метил-3-циан-4,5,6-пиридинтрикарбоновой кислоты (Tri-esters of 2-methyl-3-cyano-4:5:6-pyridinetricarboxylic acid) [Lilly & Co., E.]. Англ. пат. 733139, 6.07.55

Триэфир 2-метил-3-циан-4,5,6-пиридинтрикарбоновой к-ты получают р-цией триэфира α-кето-γ-алкоксиаконитовой к-ты с диацетонитрилом, причем для этерифицирующих групп предпочтительны алкилы, содержащие ⩽4 атомов С. Так, из триметилового эфира α-кето-γ-этоксиаконитовой к-ты и диацетонитрила образуется соответствующий эфир 2-метил-3-циан-4,5,6-пиридинкарбоновой к-ты. О. Магидсон

5612 П. Способ получения производных 5-нитрофурфурола. Уоути, Такаи (5—ニトロフルフラール誘導體の製造法. 卯尾田秀隆, 高井明) [富山化學工業株式會社, Фудзияма кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1734, 16.03.55

Имеющие лечебное применение производные 5-нитрофурфурола (I) общей ф-лы O—C(NO_2)=CH—CH=C—CH=N—N—CX—NHCOCH$_2$ (X — O или S) получают р-цией I или диацетата I с этиловым эфиром N′-карбаминилгидразиноуксусной к-ты (II) или этиловым эфиром N′-тиокарбаминилгидразиноуксусной к-ты (III) в инертном органич. р-рителе. Полученное соединение подвергают циклизации в присутствии минер. к-ты. Подкисленный CH_3COOH, водн. р-р 0,55 *г* II смешивают с р-ром 0,7 *г* I в 10 *мл* C_2H_5OH, недолго нагревают при 100° и получают 1,2 *г* этилового эфира N′-карбамил-N²-(5-нитрофурфурилиден-2)-гидразиноуксусной к-ты (IV), желтые иглы, т. пл. 178°. IV растворяют в ~ 10 *мл* C_2H_5OH, CH_3OH или CH_3COOH, подкисляют 10%-ной H_2SO_4 до слабокислой р-ции, нагревают на водяной бане и выделяют 1 *г* N-(5-нитрофурфурилиден-2)-1-аминогидантоина (V), желтые иглы, т. пл. 261° (разл.). К р-ру 3 *г* хлоргидрата этилового эфира гидантоинуксусной к-ты в 5 *мл* CH_3COOH прибавляют 2 *г* KCN и нагревают ~ 30 мин. при 100°, нейтрализуют HCl со слабокислой р-ции, прибавляют 3,5 *г* диацетата I, 10 *мл* C_2H_5OH и 15 *мл* конц. HCl, кипятят ~ 1 час, по охлаждении отфильтровывают и промывают водой и спиртом 3 *г* V. 0,5 *г* III и 0,8 *г* I в 20 *мл* CH_3OH растворяют при непродолжительном нагревании на водяной бане, по охлаждении выделяют этиловый эфир N¹-тиокарбамил-N²-гидразиноуксусной к-ты (VI), желтые пластинки, т. пл. 183—184°. К реакционной массе, содержащей VI, прибавляют 2 *мл* 10%-ной HCl и недолго кипятят, получают 1,3 *г* N-(5-нитрофурфурилиден-2)-1-амино-2-тиогидантоина (VII), желтые кристаллы, т. пл. 232° (разл.). Смесь 3 *г* VI и 2,5 *г* KCNS сплавляют при нагревании в течение ~ 1 часа при 120—130°, по охлаждении прибавляют 10 *мл* C_2H_5OH, 3,5 *г* диацетата I и 30 *мл* 30%-ной H_2SO_4, нагревают на водяной бане и выделяют 3 *г* VII. С. Петрова

5613 П. Способ получения новых антикоагулянтов производных 4-оксикумарина. Фучик, Шарган (Způsob přípravy nových antikoagulačně účinných odvozenin 4-hydroxykumarinu. Fučík Karel, Šarhan Jaroslav). Чехосл. пат. 85514, 1.02.56

Указанные соединения ф-лы (I): получают конденсацией 4-оксикумарина (II) с алкилмеркаптоацеталем. 3,24 *г* II растворяют при кипении в 350 *мл* воды. К кипящему р-ру добавляют 1,7 *г* метилмеркаптодиэтилацеталя и 1 *мл* конц. HCl. Выход 2,7 *г*, т. пл. 158° (из водн. CH_3COOH). Аналогично из этилмеркаптодиэтилацеталя получают 1,1-(2-оксихромонил-3)-(4-оксикумаринил-3) этилсульфид, т. пл. 160°; моноднэтиламиновая соль, т. пл. 150°. Б. Адамец

5614 П. Эфиры акридонов и тиаксантонов основного характера. Стейгер (Basic ethers of acridones and thiaxanthones. Steiger Norbert) [Hoffmann-La Roche Inc.]. Пат. США 2732374, 24.01.56

Патентуются соединения, их соли с к-тами и четвертичные соли акридона и тиаксантона, имеющие заместители в ядре H, низшие алкилы, 1- или 2-ди-низшие диалкиламиноалкоксигруппы, 1 или 2 галоида. Они обладают антигельминтными, противогрибковыми и противопротозойными свойствами. Нагревают смесь 52 *г* 1-метил-4-окси-6-хлор-9 (10 H)-акридона, 500 *г* C_6H_5Cl (I), 100 *мл* CH_3OH и 16 *г* CH_3ONa до 131°, пока не отгонится CH_3OH, охлаждают до 100° и прибавляют 35 *г* $(C_2H_5)_2NCH_2—CH_2Cl$ (II), кипятят 4 часа при

130°, охлаждают, приливают 500 *мл* H_2O и 20 *мл* 40%-ного р-ра NaOH, отделяют I-слой, высушивают Na_2SO_4 и упаривают в вакууме, выделяют 1-метил-4-(β-диэтиламиноэтокси)-6-хлор-9-(10 H)-акридон, т. пл. 175—176°. Аналогично из 1-хлор-4-оксиакридона и II в при 4 час. нагревании при 130—132° получают 1-хлор-4-(β-диэтиламиноэтокси)-9(10 H)-акридон, т. пл. 115°; из 1-хлор-4-окситиаксантона — 1-хлор-4-(β-диэтиламиноэтокси)-тиаксантон, желтое масло, которое растворяют в ацетоне и осаждают 35%-ной HCl в спирте хлоргидрат, т. пл. 227° (из CH_3OH), монотартрат, т. пл. 185—187° (из 80% сп.); из 1,6-дихлор-4-оксиакридона — 1,6-дихлор-4-(β диэтиламиноэтокси)-9(10 H)-акридон, т. пл. 174—175°. Прибавляют к 360 *г* 96%-ной H_2SO_4 при перемешивании 42 *г* тиосалициловой к-ты, 32 *г* 4-хлор-3-метиланизола и нагревают 4 часа при 45—50°, затем прибавляют 50 *мл* дымящей (5% SO_3) H_2SO_4 и нагревают 30 мин. при 80°. После выливания на лед и обработки выделяют 1-хлор-2-метил-4-окситиаксантон, из которого аналогично предыдущему получают хлоргидрат 1-хлор-2-метил-4-(β-диэтиламиноэтокси)-тиаксантон, т. пл. 240—242° (из 90% сп.). Кипятят в 225 *мл* амилового спирта 60 *г* K-соли *о*-хлорбензойной к-ты, 52 *г* 2-хлор-4-метокси-5-аминотолуола с 4,5 *г* K_2CO_3 и 2 *г* Cu-порошка 9 час. По охлаждении прибавляют 30 *мл* 40%-ного р-ра NaOH и 600 *мл* H_2O, отгоняют алкоголь паром, водн. р-р фильтруют горячим на смесь льда и 50 *мл* конц. HCl. Собирают 2-(2-метокси-4-хлор-5-метиланилино)-бензойную к-ту т. пл. 200—202° (из водн. CH_3COOH). Нагревают 65 *г* последней с 650 *г* полифосфорной к-ты 9 час. при 100°, выделяют после обработки 1-метил-2-хлор-4-метокси-9(10 H)-акридон (III), который очищают нагреванием при 85° в 1000 *мл* H_2O + 15 *мл* 40% NaOH в течение 30 мин., т. пл. 193—195°. В 450 *мл* C_6H_5Cl кипятят 59 *г* III с 95 *г* $AlCl_3$ 5 час., выделяют 1-метил-2-хлор-4-окси-9(10 H)-акридон (IV), который очищают переосаждением из р-ра NaOH, т. пл. 312—314°. Из IV аналогично предыдущему получают 1-метил-2-хлор-4-(β-диэтиламиноэтокси)-9(10 H)-акридон (V), т. пл. 143—145° (из лигр.-бзл.), хлоргидрат, т. пл. 241—243°. Из 1,7-дихлор-4-окситиаксантона получают по предыдущему 1,7-дихлор-4-(β-диэтиламиноэтокси)-тиаксантон; масло, хлоргидрат из ацетона, т. пл. 222—224° (из 96% сп.). Растворяют 5 *г* V в 50 *мл* ацетона, фильтруют, к фильтрату прибавляют при 10—15° 10 *мл* 25% р-ра CH_3Br в ацетоне. Через 24 часа выкристаллизовывается бромметилат V.

О. Магидсон

5615 П. Способ получения кристаллической натриевой соли 8-азагуанина. Т э с и м а (結晶性 8— アザグアニン・ナトリウム鹽の製造方法. 手嶋格). Японск. пат. 5632, 6.09.54

Na-соль 8-азагуанина ф-лы (I):

```
        NH — C(OH) — C ——————— N — Na
        |            ‖         |
NH₂ — C = N ————————— C — N = N
```

получают суспендированием 8-азагуанина (II) в воде, прибавлением р-ра NaOH до его растворения и кристаллизацией при охлаждении. Р-р 15 *г* II в 6 *л* разб. H_2SO_4 или HCl нагревают с небольшим кол-вом активированного C, фильтруют, к фильтрату прибавляют разб. р-р NaOH или KOH до pH 3,8—6,2, осадок II отфильтровывают и суспендируют в ~ 600 *мл* горячей воды, прибавляют разб. р-р NaOH до полного растворения и охлаждением выделяют I. Подкислением CH_3COOH маточного фильтрата до pH 3,8—6,2 выделяют и отфильтровывают осадок II, его суспендируют в горячей воде, растворяют прибавлением р-ра NaOH и охлаждением выделяют I. Всего получают ~ 17 *г* I, выход 95%, иглы. Инъекции 160—300 *мг* I в день предохраняют от заболевания различными формами саркомы.

С. Петрова

5616 П. Метод получения производных индола при помощи ионообменных смол. Я м а д а, Т и б а т а, Ц у р у и (イオン交換樹脂によるインドール誘導體の製造法. 山田俊一, 千畑一郎, 鶴井龍也) [田邊製藥株式會社. Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 1284, 11.03.54

Гидразоны нагревают с анионобменными смолами и получают производные индола. П р и м е р: из 1,7 *г* метилэтилкетона и 2,3 *г* фенилгидразина получают фенилгидразон, который вводят в водн. р-р (30 *мл*) во взаимодействие с анионобменными смолами (20—30 *г*), заранее обработанными органич. к-тами и промытыми в воде. После встряхивания в течение нескольких часов нагревают до 100°, охлаждают, отфильтровывают кристаллы и смолы, экстрагируют спиртом, добавляют воды и получают 2,3-диметилиндол, т. пл. 104—106°. Таким же способом получают этил-α-ацетамид-α-карбоэтокси-β-(3-индол)-пропионат, т. пл. 158—160° и 1,2,3,4-тетрагидрокарбазол, т. пл. 116—117°.

В. Гужавин

5617 П. Получение производных оксазолина (Manufacture of oxazoline derivatives and oxazoline derivatives obtained thereby) [Parke, Davis and Co.]. Англ. пат. 728705, 27.04.55

Этерифицируют *трео*-β фенилсерин (I) алкоголем, эфир конденсируют с дихлорацетиминоэфиром. Полученный *трео*-2-дихлорметил-4-карбалкоксиметил-5-фенилоксазолин восстанавливают $LiAlH_4$ в *трео*-2-дихлорметил-4-оксиметил-5-оксазолин (II). Последний является ценным промежуточным продуктом при синтезе биологически активных препаратов. Этиловый эфир L-(—)-I взбалтывают с хлоргидратом дихлорацетиминоэтилового эфира в спирте, продукт восстанавливают $LiAlH_4$ в D-II. Аналогично получают L-*трео*-2-дихлорметил-4-карбометокси-5-фенилоксазолин. L-(—)-I получают ацетилированием по аминогруппе DL-формы и фракционной кристаллизацией хининовой соли из воды с последующим разложением менее растворимой фракции щелочью и деацетилированием продукта.

О. Магидсон

5618 П. Способ получения сульфизоксазоловых соединений. Х о ф ф е р (Verfahren zur Herstellung von neuen acylierten Sulfisoxazolverbindungen. H o f f e r M a x) [F. Hoffman-La Roche & Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 945238, 5.07.56

Ацилированные производные I (I-сульфизоксазол) общей ф-лы $n\text{-}H_2NC_6H_4SO_2N(R)C{=}C(CH_3)C(CH_3){=}N{-}O$ (R — ацил) получают р-цией I ф-лы $n\text{-}H_2NC_6H_4SO_2NH{-}C{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}NO$ с ацилирующим средством в присутствии третичного органич. основания в безводн. среде. В частности, указывается применение для ацилирования свободного I ангидрида карбоновой к-ты, а для ацилирования Ag-соли I — галоидангидрида карбоновой к-ты. К суспензии 267 *г* I в 400 *мл* ацетона и 79 *г* сухого пиридина при 20—25° при размешивании в течение 3 мин. прибавляют 132 *г* $(CH_3CO)_2O$, причем т-ра поднимается до 39—40°, размешивают 15—30 мин. при 42—43°, размешивают еще 5 час. и оставляют стоять 10 час., прибавляют 1 *л* 2,5—3%-ного охлажд. до 0° водн. NH_3 и немного льда, отфильтровывают и промывают осадок при 0° 1 *л* 1%-ного водн. NH_3, 1 *л* воды и 200—300 *мл* спирта, сушат при 70° и получают N′-ацетилсульфизоксазол, т. пл. 193—194°. Аналогично из 26,7 *г* I, 50 *мл* ацетона, 8 *г* пиридина и 16 *г* ангидрида масляной к-ты получают N′-бутирилсульфизоксазол, т. пл. 174—175° (из этилацетата или сп.); из I и ангидрида пропионовой к-ты — N′-пропионилсульфизоксазол, т. пл. 178° (из сп.); из 27 *г* I, 40 *мл* ацетона, 8 *г* пиридина и 25 *г* ангидрида фенилуксусной к-ты —

N′-фенацетилсульфизоксазол, т. пл. 180° (из сп.). Кипятят 6 час. 90 *г* лауриновой к-ты и 30 *г* $(CH_3CO)_2O$ (II), избыток II отгоняют при 100° в вакууме 12 *мм* рт. ст.; полученный ангидрид лауриновой к-ты приливают к суспензии 54 *г* I, 80 *мл* ацетона и 16 *г* пиридина, размешивают 12 час. при 25—30°, прибавляют 200 *мл* воды и 200 *мл* лигроина (т. кип. ∼ 85—100°) и после стояния при 0° отделяют выкристаллизовавшийся N′-лауроилсульфизоксазол, т. пл. 122° (из сп.); аналогично из 120 *г* олеиновой к-ты, 50 *г* II, 54 *г* I, 80 *мл* ацетона и 16 *г* пиридина получают N′-олеоилсульфизоксазол, т. пл. 79—80° (из CH_3OH). К суспензии 37,4 *г* Ag-соли I (полученной осаждением р-ра I в 1%-ном NH_3 рассчитанным кол-вом 10%-ного р-ра $AgNO_3$) в 100 *мл* ацетона и 10 *мл* пиридина постепенно приливают 14 *г* C_6H_5COCl, размешивают 1 час, прибавляют насыщ. р-р 25 *г* $Na_2S_2O_3$ и выделяют N′-бензоилсульфизоксазол, т. пл. 207° (из лед. CH_3COOH). N′-ацилированные I активны против грамположительных и грамотрицательных бактерий (напр., стрептококков, пневмококков, стафилококков, Salmonella). В противоположность свободным I ацилированные производные не обладают вкусом и могут применяться перорально.

В. Уфимцев

5619 П. Соли фенантридиния (Phenanthridinium salts) [May & Baker, Ltd]. Англ. пат. 735438, 24.08.55

Патентуется хлористый 2,7-диамино-9-фенил-10-этилфенантридиний (I) в качестве терапевтически активного соединения. I получают р-цией 2,7-нитро-, ациламино- или карбалкоксиамино-9-фенил-, фенантридина с этиловым эфиром сильной к-ты для образования 10-этил-четвертичной соли, после чего указанные 2,7 заместители превращают в аминогруппу, а анион превращают в Cl-анион. I можно приготовить из других солей 2,7-диамино-9-фенил-10-этилфенантридиния путем замены аниона или из его четвертичной гидроокиси, или псевдооснования обработкой HCl, или хлоридом летучего основания.

В. Уфимцев

5620 П. Фентиазиновые производные и способы их получения (Phenthiazine derivatives and process for their preparation) [Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Англ. пат. 731966, 15.06.55

Патентуются монохлорпроизводные N-(3^1-диэтиламинопропил)-фентиазина и их соли, имеющие атом Cl в положении 1 или 3, получаемые известными методами из соответствующих дифениламинов. Промежуточный 1- или 3-хлорфентиазин конденсируют с 1-диэтиламино-3-хлорпропаном (I) или его солью преимущественно в присутствии связывающего к-ту в-ва ($NaNH_2$, Na и пр.) и в среде органич. неионного р-рителя, напр. ксилола. В отсутствие связывающих к-ту в-в приливают р-р I к расплавленному хлорфентиазину. Можно также конденсировать N-(3^1-галоидопропил)-хлорфентиазин с $(C_2H_5)_2NH$. Описано получение N-(3^1-диэтиламинопропил)-1-хлорфентиазина и соответствующего 3-хлорфентиазина.

О. Магидсон

5621 П. 2-(Арилсульфамидо)-1,3,5-триазины и способ их получения (2-(arylsulphonamido)-1,3,5-triazines and process of producing same) [Osterreichische Stickstoffwerke A.-G.]. Англ. пат. 733717, 20.07.55

Указанные триазины, которые могут быть замещены в 4-NH_2-группе на CH_3CO, а в 4 и 6 положениях содержать алкоксилы, получают р-цией соли сульфамида с алкоксигруппой в положении 2 триазина. При этом выделяется соответствующий спирт, и полученный продукт может быть выделен из соли. Напр., 4-аминобензолсульфамид Na реагирует с триметокси-S-триазином, образуя 2,4′-аминобензолсульфамидо-4,6-диметокси-S-триазин, который при ацетилировании дает такой же продукт, как и при р-ции N^4-ацетил-4-амино-бензолсульфамида с триметокси-S-триазином. Na-соль этого продукта образуется при действии натрия. Аналогично получают 4-аминометилбензолсульфамидную соль.

О. Магидсон

5622 П. Производные колхицина (Colchicine derivatives) [Ciba A.-G.]. Австрал. пат. 165854, 17.11.54

Патентуются амиды N-метилтриметилколхициновой к-ты и их соли с к-тами.

О. Магидсон

5623 П. Стероидные соединения и способ их получения. Абильгор-Эллинг (Steroid compounds and processes of producing same. Abildgaard-Elling K.) [Lovens Kemiske Fabrik Ved A. Kongsted]. Англ. пат. 734422, 3.08.55

Сложные эфиры 21-оксипроизводных прегнана и прегнена с карбоновыми к-тами (2-кетогулоновой и ее моно- и диацетонпроизводными, глюкуроновой, галактуроновой, пировиноградной, 1-окси-2-альдопропионовой, глиоксиловой), способными выделять металлическое Ag из аммиачных р-ров Ag-солей, получают р-цией соответствующих 21-йодпроизводных стероидного ряда с Ag-солями указанных к-т.

А. Травин

5624 П. Стероиды и их получение (Steroids and the preparation thereof) [Pfizer and Co., Inc. C.]. Англ. пат. 732836, 29.06.55

5,6-Дигидростерины получают гидрированием 5,7-диенстеринов (эргостерин, 7-дегидростигмастерин и дегидроэргостерин), их простых или сложных эфиров, в неполярном органич. р-рителе, H_2 в присутствии скелетного Ni. Р-рителем могут служить эфир, диоксан, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, или насыщ. углеводород (гексан).

Л. Михельсон

5625 П. Стероидные соединения (Steroid compounds) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 739175, 26.10.55

17(20)-Оксидо-3,11α, 20-три-ацилоксипрегнаны, в которых ацилоксигруппы, одинаковые или различные и, предпочтительно, происходят от незамещ. органич. карбоновых к-т, содержащих от 1 до 8 атомов C, получают р-цией соответствующего 3,11α, 20-ацилокси-17(20)-прегнена с перкислотой (I) или H_2O_2. Р-цию ведут предпочтительно в органич. р-рителе и в смеси эфира с хлороформом, содержащих небольшое кол-во соли щел. металла, напр. CH_3COONa. 3α, 11α, 20-триацетокси-17(20)-прегнен в хлороформе при т-ре ниже 5° обрабатывают перуксусной к-той, содержащей ацетат Na, смесь разбавляют CH_2Cl_2, промывают водн. р-ром NaOH и 17(20)-оксидо-3α, 11α, 20-триацетоксипрегнан выделяют, упаривая р-ритель. Для тех же целей применяют пербензойную к-ту в бензоле. В других примерах приводится получение 3α, 11α, 20-трипропионокси-, 3α, 11α-диацетокси-20-пропионокси- и 3β, 11α, 20-триацетокси-17(20)-оксидопрегнан. Перечислены другие 17(20)-оксидо-3α (или β), 11α, 20-триацилоксипрегнаны. Необходимые исходные в-ва: 3α, 11α, 20-триацетокси-, 3α, 11α, 20-трипропионокси-, 3α, 11α-диацетокси-20-пропионокси- и 3β, 11α, 20-триацетокси-17(20)-прегнены получают из соответствующих 3,11α,20-оксипрегнанов-20 (или 11α, или 3,11α-эфиров) обработкой *n*-толуолсульфоновой к-той и соответствующим ангидридом к-ты. Описано также получение 11α-оксипрегнан-3,20-диона и его 11-ацетата; 3α, 11α-диоксипрегнанона-20 и его 11α- и 3,11α-эфиров.

Л. Михельсон

5626 П. Стероидные кетали (Steroid ketals) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 739597, 2.11.55

Патентуются 3,20 дикетали 11β-оксипрогестерона, содержащие в 3 и 20 положениях остатки дикеталей общей ф-лы $RHC(CH_2)n$—O— O— (R — H или алкил, содержащий от 1 до 6 атомов C, $n = 1$ или 2; общее кол-во атомов C в полиметилендиокси — остатке не должно превышать 8) и способ их получения, основанный на обработке соответствующего 11-кето-3,20-дикеталя восстанавливающим соединением: смешанным гидридом металла или H_2 в присутствии катализатора,

если применяют гидрид (Li-Al-гидрид, Li-B-гидрид или Na-B-гидрид), продукт р-ции гидролизуют водой. 11β-оксипрогестерон-3,20-этиленгликольдикеталь (I) получают из соответствующего 11-кетосоединения восстановлением Li-Al-гидридом в эфире или бензоле. В других примерах описано получение соответствующих 11β-окси-3,20-дикеталей, в которых полиметилендиокси-остаток образуется из пропан-1,2- или 1,3-диола; бутан-1,3-диола и октан-1,2-диола. I получают также, применяя Na-B-гидрид в водн. изопропаноле и Li-B-гидрид в водн. этаноле в качестве восстанавливающих в-в. Перечислены другие 3,20-дикетали 11β-оксипрогестерона.

Л. Михельсон

5627 П. Способ получения кетостероидов (Process for the preparation of ketosteroid compounds) [American Syntex, Inc.]. Англ. пат. 736970, 14.09.55

Патентуется 12-циклоэтиленмеркаптол 22-изоаллоспиростанол-3-он-11 и способ получения 3-ол-11-кетостероидов, основанный на окислении 3,12-диол-11-кетостероидов окисью висмута в присутствии низшей жирной к-ты. Получают смесь соответствующих 3-ол-11,12-дионов и их 11-енольных производных. Затем удаляют 12-кетогруппу или 1) обработкой смеси гидразингидратом в присутствии щелочи и этиленгликоля, или 2) обработкой смеси алкандитиолом, в частности этандитиолом; образуется соответствующее 12-циклоалкиленмеркаптольное производное, которое десульфирируют скелетным Ni. Способ применим к соединениям ряда сапогенина и к соединениям, имеющим в положении 17 оксиалкильную, оксиалкиленовую, кетоалкильную, кетоалкиленовую, карбоксиалкильную, карбоалкоксиалкильную, алкильную, алкиленовую, $CH_3CH(OH)$- или CH_3—CH(OR)-группу (R — этерифицирующая группа). В примерах: 1) метиловый эфир 3α, 12β-диокси-11-кетохолановой к-ты кипятят с окисью висмута в CH_3COOH и продукт ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в пиридине. Получают метиловый эфир 3α, 11-диацетокси-12-кето-$\Delta^{9(11)}$-холеновой к-ты. Аллопрегнан-3β,12β-диол-11,20-дион в таких же условиях дает диацетат $\Delta^{9(11)}$-аллопрегнен-3β,11-диол-12-она; (2) 22-изоаллоспиростан-3β,12β-диол-11-он окисляют, как указано в (1), получают смесь 22-изоаллоспиростан-11,12-дион-3β- ол и $\Delta^{9(11)}$-22-изоаллоспиростен-3β,11-диол-12-он, который выделяют в виде диацетата; (3) смесь, полученную в (2), кипятят с гидразингидратом в этиленгликоле, затем нагревают в присутствии KOH, получают 22-изоаллоспиростан-3β-ол-11-он вместе с небольшим кол-вом соответствующего 3β,11β-диола; (4) охлажд. р-р смеси, полученной в (2), в этандиоле обрабатывают сухим HCl-газом; получают 12-циклоэтиленмеркаптол 22-изоаллоспиростан-3β-ол-11,12-дион, который при кипячении со скелетным Ni в этаноле дает 22-изоаллоспиростан-3β-ол-11-он.

Л. Михельсон

5628 П. β — α-ненасыщенные-11-кетостероиды и способ их получения. Талл (β, α-unsaturated-11-ketosteroids and process of preparing them. Tull Roger J.) [Merck & Co., Inc.]. Канадск. пат. 523743, 10.04.56

Взаимодействием галоидоводорода с эпоксидом $\Delta^{7(8),9(11)}$-циклопентанполигидрофенантреном в безводн. среде получают соответств. $\Delta^{8(9)}$-7,11-дигалоидциклопентанполигидрофенантрен, последний вводят в р-цию с водн. р-ром соли металла, содержащей катион, образующий нерастворимые в воде галоидные соединения и анион, не реагирующий со стероидным соединением; при этом образуется соотв. соединение 11-кетоциклопентанполигидрофенантрена (I), содержащее двойную связь между атомом С в положении 8 и рядом находящимся атомом С и в положении γ по отношению к 11-кетозаместителю; I может содержать в положении 17 стериновую боковую цепь, а также цепь желчной к-ты, деградированной желчной к-ты, сапогенина или ацетильный остаток. Патентуется также получение $\Delta^{8(14),22}$ и $\Delta^{7(8),22}$-3-ацетокси-11-кето-эргостадиенов.

Е. Зиллер

5629 П. Гидролиз стероидных эпоксидов (Hydrolysis of steroid epoxides) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 723778, 9.02.55

Аддукты 3,9,11-триацилокси-5,7-прегнадиенона-20 общей ф-лы (I): (Ac — ацильный остаток незамещ. монокарбоновой C_{1-8} к-ты, X — остаток алифатич. C_{1-8} к-ты, A — присоединенный радикал малеиновой к-ты, ее ангидрида или диэфира, содержащего 1—8 атомов С в этерифицирующих группах). I получают р-цией при —50°, до +50° аддукта 3-замещ. 9,11-оксидо-5,7-прегнадиенона-20 с избытком ангидрида алифатич. к-ты, содержащей $\leqslant$ 16 атомов С, в присутствии каталитич. кол-в $SnCl_2$. В примерах приведено получение 3,9,11-триацетокси-5,7-прегнадиенона-20 (далее II означает 5,7-прегнадиенон-20) 3-бензилокси-9,11-диацетокси-II, 3-гептаноилокси-9,11-диацетокси-II, 3-ацетокси-9,11-дипропионокси-II аддукт с малеиновым ангидридом, 2,9,11-триацетокси-II аддукт с диметилмалеатом, 3-ацетокси-9,11-дибутирокси-II, 3-бензоилокси-9,11-дипропионокси-II и 3-пропионокси-9,11-диацетокси-II и их аддукты с малеиновым ангидридом, к-той и диэфирами малеиновой к-ты. Аддукт диметилмалеата с 3β-ацетокси-5,7,9(11)-прегнатриеноном-20 получают обработкой аддукта малеинового ангидрида р-ром CH_2N_2 в CH_2Cl_2. Аддукты малеинового ангидрида, к-ты и ее диэфира с 3-окси- или 3-ацилокси-9,11-оксидо-5,17-прегнадиеном получают окислением соответствующего аддукта 3-окси или 3-ацилокси-5,7,9(11)-прегнатриенона-20 органич. надкислотой или конц. H_2O_2.

О. Магидсон

5630 П. Галоидокетоны (Haloketones) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 732577, 29.07.55

Предложены 11(α)-ацилокси-17-бром- или хлор-прегнаноны-20 и способ получения α-галоидкетона, основанный на смешивании энолацилата органич. кетона с гипогалоидной к-той. Энол-ацетат в органич. р-рителе реагирует при т-ре 0—80° с водн. р-ром гипогалоидной к-ты, образующейся при р-ции минер. к-ты с N-галоидосукцимидом. В примерах описано получение продуктов присоединения малеинового ангидрида (I) к 3(α),11(α)-диацетокси-, -дипропионокси-, -дибутирилокси-, -диформилокси-, -дивалерилокси-, -дигексаноилокси-, -дигептаноилокси- и диоктаноилокси-17-хлор или бромпергненону-20; 11(α)-ацетокси-, формилокси-, валерилокси-, гексаноилокси-, гептаноилокси- и октаноилокси-14,17-дибром или дихлорпрегнандиону-3,20, 3(β)-ацетокси-, -бензоилокси-, -гептаноилокси-, -формилокси-, -пропионилокси-, -бутирилокси-, -валероилокси-, гексаноилокси, и октаноилокси-9(11)-оксидо-21-хлор или бром-5, 7-прегнадиенону-20; α-хлор или бромциклогексанона, α-хлор или бромциклопентанона, алкилзамещ. α-галоидоциклогексанона, алкилзамещ. α-галоидоциклопентанона, α-хлорциклогептанона; бромацетона, α-Cl-диэтилкетона, 3-бромбутанона, α-Cl-метил-*трет*-бутилкетона и 5-метокси-3-хлорпентанона. 3α, 11α, 20-триацетоксипрегнен-17, 20 получают обработкой 3α, 11α-диоксипрегненона-20 $(CH_3CO)_2O$ в присутствии *n*-толуолсульфоновой к-ты. Таким же способом получают 3α, 11α, 20-триформилокси-, трипропионокси, трибутирилокси-, -тривалерилокси, -тригексаноилокси, -тригептаноилокси, -триоктаноилоксипрегнены-17(20). Продукты при-

соединения I к 3β-ацетокси-9(11)-оксидопрегнадиен-5,7-ону-20 получают обработкой аддукта I и 3β-ацетокси-5,7,9(11)-прегнатриенона-20 в лед. CH_3COOH с помощью H_2O_2. Также получают аддукты I и 3β-формилокси-, -пропионилокси-, -бутирилокси-, -валерилокси-, гексаноилокси-, -гептаноилокси-, октаноилокси и -бензоилокси-9(11)-оксидо-5,7-прегнадиенона-20. Аддукты I и 3β, 20-диацетокси-9(11)-оксидо-5,7,20-прегнатриена получают обработкой 3β-ацетокси-9(11)-оксидо-5,7-прегнадиенона-20 аддуктом I и изопропенилацетата в присутствии *n*-толуолсульфоновой к-ты. Также получают аддукты I и 3-формилокси-, -пропионилокси, -бутирилокси, -валерилокси, -гексаноилокси, -гептаноилокси, -октаноилокси и -бензоилокси-20-ацетокси-9(11)-оксидо-5, 7,20-прегнатриена. Л. Михельсон

5631 П. 3,26-Диокси-16,22-имино-5-холестены, 3,26-диокси-16,22-имино-5,16,20(22)-холестатриены и их производные. Мюллер (3,26-dihydroxy-16-22-imino-5-cholestenes, 3,26-dihydroxy-16,22-imino-5,16,20(22)-cholestatrienes and derivatives thereof. Mueller George P.) [G. D. Searle & Co]. Пат. США 2740781, 3.04.56

Патентуются соединения общих ф-л (I) и (II), причем II отличается от I наличием двойной связи в положении 16,17. [R и R′ — низший алкил или низший алкил-CO — радикал]. Указанные соединения образуют не токсичные в терапевтич. дозах, фармацевтически ценные соли с неорганич. или сильными органич. к-тами. Новые соединения регулируют сердечную деятельность и гипертонию. Примеры: а) смесь 10 *г* криптогенина, 38,5 *г* NH_3 и 80 *г* спирта нагревают 4 часа в автоклаве (конечное давл. 33 *ат*); по охлаждении размешивают с древесным углем, фильтруют, фильтрат упаривают при 20° в среде N_2, осадок дважды кристаллизуют из ацетона и получают II при R и R′ — H, т. пл. 196,8—199°, $[\alpha]^{25}D$ —251°; максимум поглощения (МП) в ИК-свете при 2,98—3,02, 5,88 и 6,02 μ; б) к холодной смеси 105 *г* конц. NH_3 и 80 *г* HCOOH прибавляют 4,3 *г* криптогенина и медленно перегоняют в среде N_2 до 134—137°, которую затем поддерживают 2 часа; по охлаждении отделяют осадок, промывают водой, растворяют в 55 *г* спирта и нагревают 1 час на паровой бане в среде N_2 с р-ром 30 *г* KOH в 20 *г* воды, разбавляют водой и экстрагируют эфиром, эфирный р-р промывают водой, р-ром NaCl, сушат над Na_2SO_4 и удаляют р-ритель в вакууме, остаток растворяют в смеси хлф. и бзл., хроматографируют в колонке с 150 *г* Al_2O_3, элюируют последовательно 1000 *г* 25%-ного р-ра хлф. в бзл., 700 *г* 20%-ного р-ра этилацетата (III) в бзл. и 900 *г* 40%-ного р-ра III в бзл.; последний сначала удаляет смолистые в-ва, затем элюирует кристаллич. в-во, которое после перекристаллизации из III дает соединение I при R и R′ — H, т. пл. 176,5—177,8° $[\alpha]^{25}D$ —29°, МП в ИК-свете при 2,86, 3,06 и 9,51 μ; в) р-р 1 *г* 3β-26-диокси-16,22-ацетилиминохолестатриена-5,16,20(22) в 55 *г* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 30 мин., выливают в холодную воду, экстрагируют эфиром, эфир. экстракт промывают водн. $NaHCO_3$, водой, насыщ. р-ром NaCl, сушат, фильтруют, упаривают, остаток дважды кристаллизуют из низкокипящего петр. эфира и получают соединение I (R и R′ — $COCH_3$), начинающее плавится при 97—98° и плавящееся при 103°, $[\alpha]^{25}D$ —37,6°, МП в ИК-свете при 5,76, 5,79, 6,09, и 8,05 μ. В других примерах описано получение соединения II при R — H, R′ — CH_3, т. пл. 223,3—224,2° (из CH_3OH); соединение I при R — H, R′ — CH_3, т. пл. 213,5—214,4° (из III), $[\alpha]^{25}D$ —54°; соединение I при R — $COCH_3$ и R′ — CH_3, т. пл. 98,5—100,4° (из петр. эф.), МП в ИК-свете при 5,79 и 8,03 μ; соединения II при R — H, R′ — C_2H_5, МП в УФ-свете при 230—240 мμ, МП и ИК-свете при 3,01, 5,89, 8,07, 9,45 и 10,48 μ; соединения I при R — H, R′ — C_4H_9, МП в ИК-свете при 3,01, 6,90, 7,27 и 9,52 μ. Ю. Вендельштейн

5632 П. Способ извлечения хлортетрациклина. Прёд'Омм (Verfahren zur Extraktion von Chlortetracyclin. Preud'Homme Jean) [Soc. des Usines Chimiques Rhone-Polenc]. Пат. ФРГ 936410, 15.12.55

В доп. к пат. ФРГ 923454 (РЖХим, 1957, 103169), по которому извлечение хлортетрациклина (I) производится изопропанолом, предлагается извлекать *н*-пропанолом или третичным бутанолом. Пример. 30 *л* культуральной жидкости, содержащей 960 ед. I в 1 *мл*, подкисляют до pH 1,5, прибавляют 0,5 *кг* вспомогательного фильтровального в-ва (II) и фильтруют. Осадок промывают 15 *л* воды, подкисленной до pH 2. Фильтрат и промывные воды подщелачивают NaOH до pH 8—9, прибавляют 250 *г* II и фильтруют, промывают осадок 3 *л* H_2O. Осадок суспендируют в 1,5 *л* *н*-пропанола, подкисляют H_2SO_4 до pH 1,5, перемешивают, фильтруют, осадок промывают 1 *л* 70%-ного *н*-пропанола, прибавляют к р-ру 0,4 *кг* NaCl, дают постоять, разделяют слои, водн. слой вторично извлекают 0,5 *л* пропанола, экстракт фильтруют, прибавляют 0,3 *л* этоксиэтанола и выпаривают в вакууме ~ 35° до объема 0,2 *л*. Выпавшие кристаллы промывают 20 *мл* 80%-ного этоксиэтанола и 20 *мл* H_2O. После дальнейшей очистки получают 20 *г* хлоргидрата хлортетрациклина с содержанием 980 γ/*мг*. О. Магидсон

5633 П. Дигидрострептомициновая соль 1-изоникотинил-2-(1-окси-1-карбоксиэтил)-гидразина (Dihydrostreptomycin salt of 1-isonicotinyl-2-(1-hydroxy-1-carboxyethyl)-hydrazine) [Lepetit S. P. A.]. Австрал. пат. 201155, 29.03.56

Соль ф-лы: $[C_6H_5NCONHNHC(CH_3)(OH)COOH]_3$ · дигидрострептомицин получают взаимодействием указанных компонентов. О. Магидсон

5634 П. Вещества с противовирусной активностью и их получение (Anti-virus agents, and the preparation thereof) [Pfizer and Co., Inc., C.]. Англ. пат. 720477, 22.12.54

Вещество (I) с противовирусной активностью получают выдерживанием р-ра окситетрациклина в мягких щел. условиях до тех пор, пока р-р не приобретет противовирусную активность (испытание против микроорганизма — вируса инфлуенцы). Р-рителем является вода, смешивающееся с водой органич. соединение, напр. спирт, или их смесь. Рекомендуется pH среды от 10 до 12 и т-ра от 20 до 100°. Чем выше т-ра, тем короче время выдержки. При 20—35° это время составляет 2—10 дней, при 90—100° — от 30 мин. до 3 час. При более низкой т-ре получают наиболее активный продукт. I выделяют из р-ра сушкой, вымораживанием или подкислением р-ра до pH 2—4 с последующим фильтрованием. Исходный р-р подщелачивают органич. или неорганич. основанием, предпочтительно гидратом окиси щел. металла. Для подкисления можно пользоваться любой сильной к-той, но предпочитаются H_3PO_4, H_2SO_4 или HCl. I активно против вируса А инфлуенцы; I мало растворимо в разб. водн. к-те; кислая форма растворима в ацетоне, метаноле, бутаноле и пиридине, но нерастворима в эфире, хлороформе, диоксане и ацетонитриле. Активность I против *Klebsiella pneumoniae* на 10% меньше активности окситетрациклина. I может быть использовано терапевтически в сочетании с другими антибиотиками. Л. Михельсон

5635 П. Кристаллизация инсулина (Crystallization of

insulin) [Novo Terapeutisk Lab. A/S.]. Австрал. пат. 201018, 22.03.56

Инсулин (I) кристаллизуют из водн. среды при изменении pH до уровня, близкого к изоэлектрич. точке I, и в присутствии I, высушенного методом вымораживания. А. Травин

5636 П. Получение стойких инсулиновых препаратов (Method for the production of insulin preparations with protracted effect) [Roskilde Medical Co., Ltd]. Англ. пат. 737961, 5.10.55

Альбумины с частично введенными в них сложноэфирными и амидными группами применяют для получения инсулиновых препаратов. Эстерифицируют действием: алифатич. или ароматич. диазосоединений спиртов в присутствии крепких к-т или сложных эфиров, типа метилсульфата, или соответствующего производного галоидоводорода. Амидируют аммиаком, аминами и амидами. Примеры. 1. Человеч. или бычий альбумин суспендируют в эфире, метилируют диазометаном, метилальбумин экстрагируют из высушенной реакционной массы 0,01 н. HCl-к-той. 2. Водн. 6%-ный р-р альбумина обрабатывают при 10° метиламином; реакционную массу оставляют стоять, осветляют центрифугированием, прибавляют абс. спирт, амидированный альбумин отделяют, промывают 50%-ным спиртом, растворяют в воде, и лиофилизируют при pH 4. 3. 6%-ный водн. р-р альбумина, pH 9, обрабатывают при 40° этилйодидом, перемешивают, охлаждают до —5° и этилальбумин осаждают спиртом. Е. Зиллер

5637 П. Способ получения стимулирующих средств из бактерийных полисахаридов для медицинского употребления (Process for preparing stimulating agents for medical use from bacterial polysaccharides) [Wander A.-G. Dr. A.]. Англ. пат. 733459, 13.07.55

Ацилируют пирогенные полисахариды, извлеченные из грамотрицательных бактерий, напр. уксусным ангидридом. Вместо полисахаридов можно употребить высушенные и освобожденные от липоидов бактерии, содержащие указанные полисахариды. Продукты эти являются полезными стимуляторами пituitарно-адренокортикальной системы, обладая ничтожными побочными действиями. Для снижения последних ацилирование должно продолжаться ⩾5 час. Приведены примеры обработки пирогенных полисахаридов кишечной палочки уксусным или пропионовым ангидридом в пиридине и воде или в пиридине и формамиде, а также экстракция кишечной палочки хлороформом и спиртом, ацилирование $(CH_3CO)_2O$ в пиридине и воде с последующим извлечением хлороформом и спиртом. Упомянуты также полисахариды из других бактерий. О. Магидсон

5638 П. Способ получения кератината натрия-кальция-меди. Вулфинг (Process for the production of sodium calcium copper keratin compounds. Wülfing R. von) [Wülfing and Co., trading as Wülfing T. A. (Firm of)]. Англ. пат. 728826, 27.04.55

Гидролизат, полученный при обработке волос разбавленными к-тами с последующим диализом и выпариванием досуха, нейтрализуют в водн. р-ре смесью 1 ч. NaOH и 3—4 ч. CaO до pH 9, затем восстанавливают формальдегидсульфоксилатом Na или $Na_2S_2O_4$ и обрабатывают Cu-солью, напр. $CuSO_4$ или CuO, с тем чтобы атом H образовавшейся SH-группы заместился на Cu. Полученный р-р с установленным pH 7—9 выливают при перемешивании в избыток спирта, выпадает кератинат Na-Ca-Cu. Препарат в виде водн. р-ра пригоден для инъекций против ревматич. болей. О. М.

5639 П. Водные фармацевтические растворы резерпина для парентерального применения (Aqueous pharmaceutical solutions of reserpine for parenteral administration) [Ciba A.-G.]. Англ. пат. 739800, 2.11.55

К водн. 0,01 до 1%-ному р-ру резерпина (I) прибавляют от 5 до 20% (лучше всего 10%) аскорбиновой к-ты (II) и 1—2% Na-соли (III). На одну дозу требуется 0,1—10 *мг* I, II — 50—200 *мг* (лучше всего 100 *мг*), III — 10—20 *мг*. Л. Михельсон

5640 П. Способ получения стойких водных растворов фенилртутных солей. Хеймонс, Крон (Verfahren zur Herstellung haltbarer, wäßriger Lösungen von Phenylquecksilbersalzen. Heymons Albrecht, Croon Helmut) [Riedel-de Haen A.-G.]. Пат. ФРГ 941844, 19.04.56

Отличающиеся сильными гермицидными, бактерицидными и фунгицидными свойствами, стойкие при длительном хранении прозрачные водн. р-ры фенилртутных солей, в особенности солей органич. к-т, при слабом щел. pH получают добавлением к этим р-рам нитрилотриуксусной к-ты (I), а также в виде щел. соли, в первую очередь NH_4-соли, в кол-ве >4 и не >15% (в большинстве случаев 5—10%) от веса фенилртутной соли. Так, 1000 *г* водно-метанолового р-ра, содержащего 250 *г* фенилмеркурацетата (II), и pH которого с помощью NH_3 и H_3BO_3 находится на уровне 8—9, смешивают с р-ром 25 *г* I в 75 *мл* воды, pH которого с помощью NH_3 доведен до того же уровня, что pH II. Полученный р-р может быть разбавлен любым кол-вом недистил. воды без помутнения, образования хлопьев или осадка. При разбавлении того же 25%-ного р-ра II в отсутствие I любым кол-вом недистил. воды немедленно появляется молочная муть, которая быстро превращается в хлопья и осадок. Я. К.

5641 П. Способ повышения физической устойчивости водных суспензий соединений пенициллина (Process of increasing the physical stability of aqueous suspensions of penicillin compounds) [Novo Terapeutisk Lab. Aktieselskab]. Англ. пат. 737242, 21.09.55

Устойчивость суспензий пенициллиновых соединений повышается удалением O_2 воздуха из незаполненного пространства сосудов с пенициллиновыми препаратами до и после наполнения. Воздух может быть также замещен инертным газом: N_2, H_2, CO_2, или редкими газами: He, Ar, или смесью газов, особенно H_2 и N_2. Указаны следующие соединения пенициллина (I): прокаин (новокаин)-I, N,N-дибензилэтилендиамин-I, оксипрокаин-I, 2-хлоропрокаин-I, йодгидрат диэтиламиноэтилового эфира I. О. Магидсон

5642 П. Вязкая композиция и способ ее получения. Фромадер, Шумейкер (Viscous composition and method of making the same. Frohmader Stanley H., Shoemaker Milton J.) [Research Products Corp.]. Канадск. пат. 519032, 29.11.55

Патентуется тиксотропная смесь, содержащая лекарственное в-во, минер. масло и полиэтилен и обладающая улучшенными свойствами в отношении консистенции и устойчивости. Полиэтилен с мол. весом не <3500 растворяют в минер. масле в кол-ве 25—50% от суммарного веса обоих компонентов; растворение производят при т-ре, лежащей выше точки замутнения р-ра, смешивают его с лекарственным в-вом и охлаждают со скоростью не <30° в 1 мин. до 35—50°, сохраняя на постоянном уровне конц-ию полиэтилена. А. Т.

5643 П. Получение препарата пантотената кальция высокой плотности. Гарбарини (Preparation of high density calcium pantothebate. Garbarini John Joseph) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2717267, 6.09.55

Для увеличения объемного веса пантотената кальция (I), по крайней мере до 0,5 *г* в 1 *мл*, встряхивают кристаллы I в необходимой жидкой среде ⩾ 8 мин. Л. Михельсон

5644 П. Способ получения устойчивых масляных растворов эстрона. Рихтер (Verfahren zur Herstellung stabiler öliger Lösungen von Oestron. Richter

H a n s) [Schering Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 947335, 16.08.56

Устойчивые при 20° масляные р-ры эстрона (I) со сравнительно высоким содержанием I получают применением в качестве р-рителя этилового эфира молочной к-ты (II) с добавленным к нему касторовым маслом (КМ). Растворимость I в II ~ 7 *мг/мл*, I в КМ — приблизительно в 5 раз меньше; смесь равных объемов II и КМ растворяет при 20° 5,1 *мг/мл* I.

Ю. Вендельштейн

5645 П. **Лечебные противобактерийные композиции** (Therapeutic antibacterial composition) [Laboratoire d'Actino-Biologie Lourencon & Cie]. Англ. пат. 738623, 19.10.55

Композиции состоят из 2,5-динитро-1-хлорбензола и инертного проводника из твердого адсорбента (кизельгур, тальк и др.) и полутвердого органич. материала (вазелин и ланолин) или воды вместе с эмульгатором (полиоксиэтиленовые эфиры жирных алкоголей, таких как рицинолевый алкоголь). Водн. композиции находятся в форме гидрозоля, к которому прибавлен стабилизатор, как то: мочевина, уретан, миндальное масло. Активное начало может быть введено в адсорбент в виде р-ра в ацетоне или спирте.

О. Магидсон

5646 П. **Соединение с противоглистной активностью. К р е й д ж** (Anthelmintic compositions. C r a i g e A r t h u r H., J r) [Allied Lab., Inc.]. Канадск. пат. 514771, 19.07.55

В состав препарата для борьбы с цестодами, аскаридами и кокцидиями входит нетоксичный носитель и диспергированное в нем активное в-во ($\geqslant$50 *мг* на 1 *кг*), имеющее ф-лу ZCYY'A (Z — низший алкил, Y и Y' — фенильные радикалы $\geqslant$ чем с 1 атомом галоида (в частности Cl) и одной группой OH; A — H или алкил). Фенильные радикалы имеют заместители $(X)n'$ и (OH) n, где X = галоид; n = 1 или 2; n' = 1,2,3 или 4; Соединения вышеуказанной ф-лы могут вместо $(X)_{n'}$ иметь $(X)_m$, а вместо $(OH)_n$ — $(OH)_m$, причем m = 1.2 или 3.

Л. Михельсон

5647 П. **Эфиры гексилрезорцина и содержащая их противоглистная композиция** (Hexylresorcinol esters and anthelmintic compositions containing them) [Strong Cobb and Co., Inc.]. Англ. пат. 729826, 4.05.55

Предложены обладающие противоглистной активностью 1- и 3-моноэфиры 4-гексилрезорцина (I) и способ их получения, основанный на р-ции I не больше чем с эквимолекулярным кол-вом соединения, имеющего ф-лу RCOX (R — ацильный радикал, X — галоид или какой-нибудь другой анионный кислый атом или радикал). Нагреванием I с ацетилхлоридом в гептане получают 1-ацетат и небольшое кол-во 3-ацетата, который выделяют в виде кристаллов; 1-ацетат получают в виде масла, упаривая маточный р-р; при подобных же условиях с капроилхлоридом получают 1-капроат. Так же получают эфиры пропионовой, масляной, каприновой, лауриновой и миристиновой к-т.

Л. Михельсон

5648 П. **Инъекционные препараты. Г р о т т о** (Preparations for injection into the human body. G r o t t o M.). Англ. пат. 736103, 14.09.55

Указанный препарат содержит стероидный гормон (тестостерон, прогестерон) в органич. р-рителе напр. пропиленгликоле и др. (приводится перечень). Р-р содержит 0,1—0,5% арилалкилполиэтоксиэтанола, напр. этилфенил-, или этилбензилполиэтоксиэтанола, известных под названием «Triton» X-100, X-45 и X-155. При инъекции гормон распределяется в теле в виде мелких кристаллов, образуя «депо».

О. Магидсон

5649 П. **Инклюзионные препараты и способ их приготовления. Ф р е й д е н б е р г, П л и н и н г е р, К р а м е р** (Inclusion products and method of making same. F r e u d e n b e r g K a r l, P l i e n i n g e r H a n s, C r a m e r F r i e d r i s h) [Knoll A.-G. Chemische Fabriken]. Канадск. пат. 519219, 6.12.55

Патентуются препараты диалкиламиноалкильных эфиров n-аминобензойной к-ты, мол. размеры которых не превышают размеров свободного пространства внутри циклов декстрина Шрадингера (циклогликана). К горячему насыщ. р-ру циклогликана в воде прибавляют эквимолекулярное кол-во аминоэфира. При медленном охлаждении из р-ра выпадает осадок циклогликана с включенным в свободные пространства его циклов аминоэфиром (1 : 1 моля). Препарат содержит ~ 2% азота, мало растворим в воде и не обладает токсич. действием.

А. Трави

См. также: Лекарств. в-ва: органич. 4514, 4546, 4552, 4556, 4561, 4604, 4609, 4610, 4634, 4639, 4657, 4665, 4792, 4797; 1836Бх, 1838Бх, 1842Бх, 1847Бх, 1849Бх, 1850Бх, 1902Бх; 2607Бх, 2627Бх, 2631Бх, 2643Бх, 2646Бх, 2675Бх. Алкалоиды 4773—4775; 2003Бх, 2005Бх, 2014Бх, 2621Бх. Природные в-ва растит. происхожд. 4768, 4778, 1837Бх, 1853Бх, 2010Бх, 2637Бх, 2689Бх. Глюкозиды 2011Бх, 2012Бх. Витамины 4382, 4755, 4782; 1641Бх, 1651Бх, 1652Бх, 1671Бх, 1826Бх, 2447Бх, 2515Бх. Гормоны 4383, 4759—4761, 4764—4767; 1441Бх, 1450Бх, 1516Бх, 1691Бх, 1729Бх, 1732Бх, 1753Бх, 2320Бх. Антибиотики 4784—4787; 1861Бх, 1864Бх, 1865Бх, 1867Бх, 1873—1875Бх, 1879Бх, 1882 Бх, 1898Бх, 1901Бх, 1903Бх, 1959Бх, 1960Бх. Методы анализа 4348, 4367, 4368, 4377, 4386, 4389—4392; 1447Бх, 1449Бх.

ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы *Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников*

5650. **Достижения в области изучения борьбы с вредителями. Широкие исследования во многих областях знания. Т о м а с** (Developments in pest control research. Scientific investigations cover many fields. T h o m a s F. J. D.), Pastoral Rev. and Graziers' Rec., 1957, 67, № 4, 391—392 (англ.)

Обзор. Рассмотрены вопросы разработки новых пестицидов, изучения и преодоления устойчивости и использования атомной энергии для борьбы с некоторыми вредными насекомыми.

Ю. Фадеев

5651. **Важнейшие средства защиты растений. Б л а ш и к** (Die wichtigsten Pflanzenschutzmittel. B l a s z y k P.), Lohnunternehmen Land- und Forstwirtsch., 1957, 12, № 1, 9—10; № 2, 28 (нем.)

Дана краткая характеристика важнейших инсектицидов (ДДТ, ГХЦГ, хлорированных терпенов, органич. соединений фосфора и инсектицидов, получаемых диеновым синтезом) и гербицидов (2,4-Д 2,4,5-Т, 2М = 4Х и их эфиров, динитробутилфенола, хлор-ИФК, CCl_3-COONa, далапона и СМУ).

А. Гравин

5652. **Современные способы борьбы с насекомыми и паразитами животных. Ц а н г е р и** (Moderni mezzi di lotta contro i principali insetti ed acari parassiti del bestiame. Z a n g h e r i S e r g i o), Inform. zootechn., 1957, 4, № 11, 169—174 (итал.)

5653. **Пестициды, применяемые на розах. У э с т к о т т** (Rose pests. W e s t c o t t C y n t h i a), Amer. Rose Mag., 1957, 14, № 5, 18—21 (франц.)

Приводится список препаратов, выпускаемых для этой цели различными фирмами, с указанием формы препарата и содержания действующего начала.

Л. Бочарова

5654. **Оценка гидроокиси триэтилолова и ее солей в качестве инсектицидов. Б л у м, Б а у э р** (The evaluation of triethyl tin hydroxide and its esters as insecticides. B l u m M u r r a y S., B o w e r F r a n k A.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 1, 84—86 (англ.)

Из гидроокиси триэтилолова (I) и ряда органич. к-т

или их ангидридов путем кратковременного нагревания (в спирт. р-ре, если к-та твердая) получены соли **I**, все они являются инсектицидами и в малых дозах быстро убивают комнатных мух, как восприимчивых (В), так и устойчивых (У) к ДДТ. Указаны выход в %, т. пл. в °С (из петр. эф.), LD_{50} в γ на 1 муху соответственно для В и У для следующих солей **I**: триэтилстаннанформиат, 76, 55—57, 0,25 и 0,45; ацетат, 60, 130,5—131, 0,30 и 0,54; акрилат, 100, 111—112, 0,42 и 0,70; бензоат, 70, 73—75, 0,52 и 0,74; *бис*-(*n*-хлорфенил)-ацетат, 93, 112—113, 0,76 и 1,28; *d-транс*-хризантемат, 100, 129—129,5, 0,51 и 0,93. LD_{50} для **I** равна 0,31 и 0,40. Соли **I** не являются ингибиторами холинэстеразы; однако они полностью блокируют проводимость изолированной нервной цепочки черного таракана.

Г. Швиндлерман

5655. Изменение токсичности синтетических контактных инсектицидов. Александри (Variaţia toxicităţii insecticidelor sintetice de contact. Alexandri Al. V.), Probl. agric., 1957, **9**, № 3, 95—97 (рум.)

Рассмотрено влияние влажности, кислотности почвы, вида культуры, возраста насекомых и других факторов на эффективность применения контактных инсектицидов.

З. Хаимский

5656. Поисковые работы НИУИФ в области фосфороорганических инсектицидов. Мельников Н. Н. В сб.: Химия и применение фосфорорган. соединений. М., АН СССР, 50—61

Приведены результаты поисковых работ НИУИФ в области синтеза и применения фосфорорганич. инсектицидов. Из неописанных ранее в-в упомянуты соединения с ф-лами $(C_2H_5O)_2$ **$PSSCNHNH_2$, т. пл.** 83—85°, $(C_2H_5O)_2$ $PSSCH_2CH_2SCNHNH_2$, т. пл. 85°, $(изо\text{-}C_4H_9O)_2 \cdot PSSCH_2CH_2SCNHNH_2$, т. пл. 146—148°, синтезированные действием диэтилхлортиофосфата или β-хлорэтилдиалкилдитиофосфатов на Na-соли изотиомочевины, а также S-этокси- и S-изопропокси-метил-0,0-диэтилдитиофосфаты, т. кип. 73—74°/0,18 *мм* и 71—73°/0,15 *мм*, $n^{20}D$ 1,5029 и 1,5021, d_4^{20} 1,1484 и 1,1427, полученные р-цией диэтилдитиофосфата Na с этил-изопропилхлорметиловыми эфирами. Приведены константы ранее описанных (РЖХим, 1953, 4613, 4614; 1954, 21661, 46340, 46341; 1956, 3953) аналогов систокса, диазинона и продуктов р-ции дитиофосфорных к-т с эфирами малеиновой, итаконовой, цитраконовой и хлормалеиновой к-т, а также с уретанами и CH_2O или CH_3CHO.

А. Грапов

5657. Синтез меченного по C^{14} пиперонилбутоксида и его судьба в организме тараканов ***Leucophaea maderae*** **(F.). Шмидт, Дам** (The synthesis of C^{14}-labeled piperonyl butoxide and its fate in the Madeira roach. Schmidt Claude H., Dahm Paul A.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 6, 729—735 (англ.)

Осуществлен синтез меченного C^{14} пиперонилбутоксида (α-[2-(*n*-бутоксиэтокси)-этокси]-4,5-метилендиокси-2-пропилтолуол-α-C^{14}) (**I**) и изучена его судьба в организме тараканов. Смесь (в ч.): дигидросафрола 2, параформальдегида (**II**) 0,45 и конц. HCl 3,2 в течение 2 час. при перемешивании нагревают до 80° и выдерживают при этой т-ре 4 часа, отделяют центрифугированием образовавшийся хлорметилдигидросафрол и р-цией последнего (118—120°, 2 часа) с сухой Na-солью *н*-бутилового эфира диэтиленгликоля (получена из 5 *г* моноэфира и 0,6 *мл* 25 *м* р-ра NaOH с последующей сушкой в вакууме) получают 98%-ный **I**, т. кип. 160°/ /0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4993, уд. активность 1 *мкюри/миллимоль*. Выход по радиоактивному **II** — 61,8%. При хроматографии на бумаге (р-рители $CH_3CN + CH_3OH$ — вода) получены следующие значения *Rf* для **I**; 0,874 ± 0,009 (радиометрич. анализ), 0,872 ± 0,004 (спектрофотометрич.) *Rf* для нерадиоактивного **I** — 0,871 ± 0,007. Изучено поглощение и выведение **I** при поверхностной обработке им самцов и самок тараканов *Leucophaea maderae*. При дозе 80 *мг* на 1 таракана **I** почти полностью поглощался в течение 1 недели и на 88% — в течение 3 дней. Около 50% радиоактивности в течение 7 дней обнаруживалось в экскрементах и 50% из этого кол-ва относилось к **I**, а остальное к продуктам его распада. Наибольшее кол-во радиоактивности накапливалось в экскрементах (258 000 импульсов в 1 мин. на 1 *г* веса). Распределение радиоактивности в тканях самок тараканов (импульсы в 1 мин. на *г* веса): мозг и грудные ганглии — 2430, передняя кишка — 521, средняя кишка и мальпигиевы сосуды — 465, средняя кишка — 79, жир — 55 и остальные — 122. Поскольку в остальных тканях обнаружена незначительная радиоактивность, постулировано, что разрушение **I** происходит в основном в нервных тканях передней и средней кишки и в мальпигиевых сосудах.

Ю. Фадеев

5658. О проникновении гексахлорциклогексана (ГХЦГ) и изменении его в растительных тканях. Богдарина А. А. Физиол. растений, 1957, 4, № 3, 254—258 (рез. англ.)

При опудривании семян 12%-ным дустом ГХЦГ в дозе 1 *кг* на 1 *ц* семян в растениях пшеницы в фазе 2 листьев, выращенных на сильно увлажненной и недостаточно увлажненной почвах, содержание ГХЦГ было равно соответственно 1,58 и 0,50 *мг/кг*, причем при высокой влажности наблюдалась стимуляция, а при пониженной — угнетение растений. Внесение в почву 12%-ного дуста ГХЦГ в дозе 200 *кг/га* вызывало угнетение растений как при высокой, так и при низкой влажности почвы, а содержание ГХЦГ в растениях было соответственно 5,50 и 1,44 *мг/кг*. Водн. экстракты из наклюнувшихся семян не оказывали влияния на введенный в экстракт ГХЦГ, а при добавлении ГХЦГ к экстрактам из проростков, колеоптиля, 1-го и 2-го листьев за 17—21 час. инкубации разрушалось до 50% введенного ГХЦГ.

Ю. Фадеев

5659. Борьба с саранчой в Кувейте. Маноча, Гупта (Locust control in Kuwait. Manocha B. D., Gupta D. S.), Indian J. Entomol., 1956, 18, № 3, 211—218 (англ.)

Обсуждаются роль резерваций саранчи в Кувейте для близлежащих стран и проводимые мероприятия по борьбе с ней. Основным методом борьбы является опыливание ГХЦГ, а также приманки, содержащие 3% агроцида. Приведены размеры обработанных площадей в 1955 г., кол-во израсходованных инсектицидов и затраты труда.

Ю. Фадеев

5660. Токсичность ацетонового и масляного растворов ДДТ для комнатных мух. Баркер, Абд-эр-Рахман Раухи (Toxicity of DDT in acetone and in oil to adult house flies. Barker Roy J., Rawhy Abd-El-Rahman), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 1, 105 (англ.)

В лабор. опытах токсичность ацетоновых р-ров ДДТ при нанесении на комнатных мух выше, чем масляных,— в 4,2 раза. Кривые доза — смертность были непараллельны, и для устойчивых мух при дозе 0,8 γ на муху токсичность масляного р-ра была выше, чем ацетонового.

Ю. Фадеев

5661. О плодожорках, повреждающих сливу в Молдавии, и влиянии химических обработок в борьбе с ними на плодовых клещей. Верещагин Б. В., Верещагина В. В. Сб. тр. Молд. ст. Всес. ин-та защиты раст., 1957, вып. 2, 115—120

При трехкратном опрыскивании сливовых деревьев 0,3%-ной эмульсией ДДТ для борьбы со сливовой *Laspeyresia funebrana* Tr. и яблонной плодожорками наблюдается массовое размножение боярышникового паутинного и бурого плодового клещей. При опрыскивании эмульсией смеси хлортена и ДДТ (1% и 0,05%) получены такие же результаты. Для борьбы с обоими видами плодожорок целесообразно применять 4%-ную

суспензию ДДТ, полученную из 5,5%-ного дуста ДДТ с добавкой 0,1% тиофоса. И. Мильштейн

5662. **Методика и результаты токсикологических исследований по применению препаратов ДДТ в борьбе с яблонной плодожоркой. Гонтаренко М. А.** Сб. тр. Молд. ст. Всес. ин-та защиты раст., 1957, вып. 2, 181—191

Проведено выяснение условий эффективного применения препаратов ДДТ в борьбе с яблонной плодожоркой (ЯП). При опрыскивании яблоневых деревьев 0,2%-ной эмульсией ДДТ с 1% дизельного топлива (ДТ) смертность гусениц ЯП достигает 70%, длительность действия 21—24 дня. При применении 0,2%-ной суспензии дуста ДДТ и 0,3%-ного арсената Са смертность гусениц ЯП ниже, повышение конц-ии ДДТ до 0,4% незначительно увеличивает длительность действия препаратов. На деревьях, подвергавшихся обработке препаратами ДДТ, в течение 5 лет не обнаружено появление устойчивых к ДДТ форм ЯП. При аэрозольном методе нанесения 10—15%-ного р-ра ДДТ в ДТ смертность гусениц ЯП составляет 39,5—64,9%. И. Мильштейн

5663. **Гептахлор для борьбы с саранчой в Аргентине. Бегус** (Heptachlor for grasshopper control in Argentina. Begus Stefen Mr.), Agric. Chemicals, 1957, **12**, № 5, 37—38, 123 (англ.)

Хорошие результаты в борьбе с саранчой дает применение эмульсий гептахлора в дозе 70 *г/га*, считая на действующее начало. Ю. Фадеев

5664. **Новая техника борьбы с личинками майского жука и щелкунов с помощью удобрений, содержащих инсектициды. Тариэль** (Une nouvelle technique de lutte contre les vers blancs et les taupins à l'aide des engrais composés insecticides. Tariel Pierre), Rev. internat. tabacs, 1957, **32**, № 293-294, 135—136 (франц.)

Для борьбы с личинками майского жука и щелкунов рекомендовано вносить в почву удобрения, содержащие альдрин (I). На 1 *га* земли вносят 600—800 *кг* удобрения, содержащего 0,5% I, или 1500—2000 *кг* удобрения, содержащего 0,2% I (3—4 *кг* I на 1 *га*). Дозы I зависят от вида вредителя (личинки щелкунов более устойчивы к I, чем личинки майского жука), от степени заражения почвы вредителями и от плотности почвы (более плотная почва хуже пропускает пары I, требуя большей дозы инсектицида). К. Бокарев

5665. **Нормальный уровень устойчивости комара *Anopheles funestus* (Giles) к инсектицидам. Рамакришна, Эллиотт** (Normal resistance-level of *Anopheles funestus* Giles to insecticides. Ramakrischna V., Elliott R.), Nature, 1957, **179**, № 4570, 1140—1141 (англ.)

Определена нормальная степень устойчивости к ДДТ, γ-ГХЦГ и дильдрину (I) комара *Anopheles funestus* — второго по значению переносчика малярии в Африке. Определение проводилось на выловленных в природных условиях самках из района, не подвергавшегося обработкам инсектицидами. Средние смертельные конц-ии ДДТ и γ-ГХЦГ были соответственно 1,32% (1,39 и 1,24) и 0,0033% (0,0040 и 0,0027%). При изучении токсичности I получен значительный разброс данных; средняя смертельная конц-ия, очевидно, лежит в пределах 0,05 и 0,1%. Полученные данные свидетельствуют, что *A. funestus* несколько более устойчив к ДДТ и значительно менее устойчив к γ-ГХЦГ и I, чем *A. gambiae*. Ю. Фадеев

5666. **Предварительное изучение гранулированных инсектицидов против пастбищного клеща. Ланкастер** (Preliminary studies of granular insecticides against the lone star tick. Lancaster J. L., Jr), J. Kansas Entomol. Soc., 1957, **30**, № 2, 41—42 (англ.)

В лабор. опытах изучена эффективность обработки почвы инсектицидами дильдрин (I), гептахлор и хлордан в дозах соответственно 1,12, 1,12 и 2,24 *кг/га* против пастбищного клеща. Высокую и устойчивую эффективность после дождевания и увлажнения обработанных площадок обнаружил I. При дождевании почвы I вмывался в нее, а при увлажнении почвы со дна инсектицид в ней не передвигался. Ю. Фадеев

5667. **Роль почвенных инсектицидов в сельском хозяйстве. Фоллуэлл** (The role of soil insecticides in agriculture. Follwell J. H.), Agric. Inst. Rev., 1957, **12**, № 3, 19—20, 22 (англ.)

Рассматриваются достоинства и целесообразность применения почвенных инсектицидов (ДДТ, ГХЦГ, альдрин, дильдрин, хлордан, гептахлор и эндрин). Ю. Фадеев

5668. **Критическое изучение инсектицидов. I. Влияние температуры на токсичность и сравнительную эффективность некоторых современных противосаранчовых инсектицидов. Прутхи** (Critical studies on insecticides. I. Effect of temperature on the toxicity and comparative efficacy of some modern anti-locust insecticides. Pruthi Hem Singh), Indian J. Entomol., 1956, 18, № 3, 273—295 (англ.)

Токсичность альдрина (I) и ГХЦГ для имаго и личинок перелетной саранчи возрастает с повышением т-ры (до 33,3°) и, по-видимому, с повышением относительной влажности. Поэтому для борьбы с саранчой в теплых странах, напр., Индии, эффективными будут дозы I и ГХЦГ много меньше обычно применяемых. Нокдаунное действие ГХЦГ проявляется лучше, чем I и дильдрина (II) как в виде дустов, так и эмульсий, хотя токсичность I и II более или менее равна токсичности ГХЦГ. Нокдаунное действие ГХЦГ выше, чем линдана, и, следовательно, не является результатом действия γ-изомера. Остаточное действие ГХЦГ выше, чем I. Для борьбы с саранчой нет необходимости применять высокие дозы I и ГХЦГ, обеспечивающие быструю гибель насекомых, так как значительно меньшие дозы обладают нокдаунным действием и гибель насекомых наступает немного позже, но парализованные насекомые не питаются и не могут причинить вреда. Ю. Фадеев

5669. **Борьба с листоедом [*Diabrotica longicornis* (Sav)] с уменьшенными дозами инсектицидов. Аппл** (Reduced dosages of insecticides for corn rootworm control. Apple J. W.), J. Econ. Entomol., 1957, **50**, № 1, 28—30 (англ.)

В борьбе с живущими в почве личинками листоеда *Diabrotica longicornis* на кукурузе изучали эффективность пониженных доз инсектицидов, применяемых путем рассеивания по поверхности почвы. При обычно рекомендуемом расходе 1,12 *кг/га* альдрин (I) и гептахлор (II) одинаково эффективны, а в половинной дозе II показывает лучшие результаты. Хлордан (III) (1,87 *кг/га*), γ-ГХЦГ (0,33 *кг/га*) и эндрин (0,56 и 0,84 *кг/га*) равны по эффективности I и II в дозах 1,12 *кг/га*. При применении совместно с подкормкой удобрениями III при расходе 1,12 *кг/га* равен по эффективности I и II в дозе 0,56 *кг/га*. Ю. Фадеев

5670. **Борьба с насекомыми с помощью фосфорных инсектицидов. Планес-Гарсия, Риверо** (Contribucion a la lucha contra los dipteros con insecticidas fosforados por medio de cebos azucarados. Planes Garcia S., Rivero J. M. del), Bol. Inst. nac. invest. agron., 1957, **17**, № 36, 69—84 (исп.)

5671. **Синтетические инсектициды. Эфиры тиофосфорной кислоты: паратион. Вальехо-Вальехо** (Insecticidas de sintesis. Esteres tiofosfóricos: Parathion. Vallejo Vallejo Esteban), Ion, 1957, **17**, № 192, 366—370 (исп.)

Обзор. Хим., инсектицидные и токсикологич. свойства паратиона. Библ. 22 назв. Ю. Баскаков

5672. **Фосфорорганические соединения в борьбе с мухами. Клича** (Organiczne połączenia kwasów fosforowych w walce z muchami. Klicza Leonard), Polskie pismo entomol., 1957, **B**, № 1, 53—56 (польск.)

5673. **Борьба с пухоедами у кур при помощи самообработки их дустом малатиона. Родригес, Рил** (Control of the chicken body louse on hens by self-treatement with malathion dust. Rodriguez J. L., Jr, Riehl L. A.), J. Econ. Entomol., 1957, **50**, № 1, 64—67 (англ.)

Для борьбы с пухоедами *Menacanthus stramineus* 2—4%-ные дусты малатиона рассыпали по всей поверхности подстилки или на части поверхности ее (в местах «купания» птиц), или в специально устроенных для купания птиц ящиках. При этом достигается уничтожение пухоедов на срок 35—70 дней. А. Кухто

5674. **Метод опрыскивания малатионом для борьбы с персидским клещом. Родригес, Рил** (Malathion spray for fowl tick control. Rodriguez J. L., Jr, Riehl L. A.), J. Econ. Entomol., 1957, **50**, № 1, 41—43 (англ.)

Хороший эффект в борьбе с персидским клещом получен при однократном опрыскивании птичников, из которых предварительно удалили птиц, 1%-ным р-ром малатиона (I). Кол-во клещей значительно снизилось в течение первой недели, а на 49-й день они полностью исчезли. Неудовлетворительные результаты получены при применении 0,5—0,25%-ных р-ров I.

В. Сковронский

5675. **Сравнение эффективности малатиона и паратиона против червеца *Planococcus citri* (Riso) на винограде. Криглер** (Malathion versus parathion for the chemical control of the mealybug, *Planococcus citri* (Risso) on vines. Kriegler P. J.), J. Entomol. Soc. South. Africa, 1957, **20**, № 1, 187—188 (англ.)

Эмульсии паратиона (I) и малатиона (II) в равных конц-иях (0,03%) изучены в борьбе с червецом *Planococcus citri* на винограде. Обработки I дали значительно лучшие результаты, чем II, даже одно опрыскивание I более эффективно, чем 2-кратное опрыскивание II. Ю. Фадеев

5676. **Справка об испытаниях, проведенных с помощью химических средств, с целью уничтожения гусениц свекловичной моли *Phthorimaea ocellatellum* Bovd на высадках и предотвращения гниения в период складирования. Христова** (Zpráva o pokusech provedených chemickými prostředky ke zničení housenek řepného mola v sazečkách a k zábraně hnití v době jejich skladování. Christova Eleonora), Listy cukrovarn., 1957, **73**, № 6, 128—131 (чешск.; рез. русск., нем.)

Обработка неповрежденной свеклы 0,03%-ным Е 605 (I) и 0,5%-ным $CuSO_4$ (II) благоприятно влияет на складское хранение свеклы и препятствует процессу гниения. Р-р I + II готовился путем погружения полотняных мешочков с II в р-р I. Применение церезана удовлетворительных результатов не дало. Кормовая свекла более чувствительна к инсектофунгицидам. При применении перечисленных препаратов высадки свеклы развивались нормально. Ю. Фадеев

5677. **Новые фосфорорганические препараты — инсектициды внутрирастительного действия. Покровский Е. А., Седых А. С.** В сб.: Химия и применение фосфорорган. соединений. М., АН СССР, 1957, 438—449

Изучена активность 76 новых фосфорорганич. системных инсектицидов. Препараты в конц-ии 0,25% испытаны на паутинном клещике *Tetranychus urticae* Koch. Из 22 эфиров амидотифосфорной к-ты общей ф-лы $(R'O)_2PSNR''_2$, где R'—CH_3, C_2H_5, C_3H_7, *изо*-C_3H_7, C_4H_9, R″—H, CH_3, C_2H_5, наиболее активен диметиловый эфир амидотиофосфорной к-ты. Из 9 гидразидов и фенилгидразидов тиофосфорных к-т наиболее активен (приблизительно равен по активности октаметилу (I)) гидразид диметилтиофосфорной к-ты. Диэтаноламиды и фенилэтиламиды диалкилтиофосфорных к-т менее эффективны, чем I. Среди продуктов конденсации диалкилдитиофосфорных к-т с различными уретанами и CH_2O или CH_3COH общей ф-лы $(R'O)_2PSSCH(R)NR''(COOC_2H_5)$, где R—H, CH_3; R'—CH_3, C_2H_5, C_3H_7, *изо*-C_3H_7, C_4H_9, R″—H, CH_3, C_2H_5, наиболее эффективен $(C_2H_5O)_2$-$PSSCH_2NHCOOC_2H_5$ (II). На гортензии от $(C_2H_5O)_2$-$PSSCH_2CONHCONH_2$ (III) и I в конц-ии 1,0% погибло соответственно 99 и 70%. *T. urticae.* Из соединений с ф-лами: $(C_2H_5O)_2PSOCH_2COOC_2H_5$ (IV), $[(CH_3)_2N]_2$-$PSOPO[N(CH_3)_2]_2$ (V), $[(CH_3)_2N]_2PSOPS[N(CH_3)_2]_2$, $(C_2H_5O)_2PONCH_3PO(OC_2H_5)_2$, $CH_3OPO[OPS(OC_2H_5)_2]_2$, $[(CH_3)_2N](C_2H_5O)POOPS(OC_2H_5)_2$ (VI), $[(CH_3)_2N]_2$-$POOPS(OC_2H_5)_2$ (VII), $(C_2H_5O)_2PSOPS[N(CH_3)_2OC_2H_5$ (VIII), $C_2H_5OPS[N(C_2H_5)]_2(OCH_3)$ (IX), $[(CH_3)_2N]_2$-$POOPS(OC_3H_7$-*изо*) (X), $(CH_3)_2NPS(OC_4H_9$-*изо*$)_2$, $(C_2H_5O)_2PSSCH(CH_3)SC_2H_5$ (XI), $(C_4H_9O)_2PSSCH(CH_3)$-SC_2H_5, (*изо*-$C_4H_9O)_2PSSCH(CH_3)SC_2H_5$, $(C_2H_5O)_2PO[OPS$-$(OC_2H_5)_2]_2$, $[(C_2H_5)_2N]PSOPS(OC_2H_5)_2$ и $(C_2H_5O)_2PO$-$CH(CCl_3)OPO(OC_3H$-*изо*) (XII), **IV**, **V**, **XI** по токсич. действию близки к I; **VI—X** значительно превосходят по токсичности **I**. Испытания в природных условиях на красном цитрусовом клеще *Metatetranychus citri* (Mc.) показали, что **II**, **III** и **VI** по действию примерно равны **I**; **VIII**, **IX**, **X** — менее эффективны. **II**, **VI**, **VII** и **VIII** обладают высокой контактной токсичностью для *M. citri*. **XII** дал наилучшие результаты против гусениц третьего возраста кольчатого шелкопряда *Malacosoma neustria* L. А. Грапов

5678. **Испытание фосфорорганических соединений на взрослых особях и яйцах *Pediculus humanus humanus* L. Кол, Берден** (Phosphorus compounds as ovicides and adulticides against body lice. Cole M. M., Burden G. S.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 6, 747—750 (англ.)

Растворы в ацетоне или дусты на пирофилите 73 фосфорорганич. соединений испытаны на *Pediculus humanus humanus* L. как овициды по методу Эдди (Eddy G., War Medicine, 1944, **6**, 319—322) и как инсектициды по методу Бушланда (Bushland R. C., J. Parasitol., 1944, **30**, 377—387). Приведены названия соединения и инсектицидная активность (LD_{100} в %): паратион (I), 0,00005; параоксон (II), 0,0005; диазинон (III), 0,00001; сульфотепп (IV), 0,0000025; O,O-диэтил-S-изопропилмеркаптометилдитиофосфат (V), 0,0001; шрадан, 0,001; Байер 21/200, 0,005; систокс, 0,01; малатион (VI), 0,001; Shell OS 1808 (VII), 0,005; хлортион (VIII), 0,001; O,O-диэтил-S-*н*-пропилмеркаптометилдитиофосфат, 0,000025; пиразинон, 0,0001; NPD, 0,00005; ЭПН (IX), 0,00025; потазан, 0,001; соединения общей ф-лы $(C_2H_5O)_2P(S)OR'$, (дается R и LD_{100} в %); C_6H_{11}, 0,0005; $CH_2C_6H_{11}$, 0,0005; $CH_2CH_2CH_2CH_2O$, 0,0005; 3,4-$Cl_2C_6H_3CH_2$, 0,0005; *o*-CH_3-$OC_6H_4CH(CH_2CH{=}CH_2)$, 0,001; α-аллилпиперонил, 0,001; $C_6H_5CH_2$, 0,0005; α-(карбаллилокси)-бензил, 0,0005; $CH(C(O)OC_2H_5)CH_3$, 0,0001; $CH(CH_3)CH_2CH_2CO_2C_2H_5$, 0,0025; $CH(C_3H_7)C_6H_4Cl$-*n*, 0,0025; C_6H_{11}, 0,001; 2-[7,7-диметилбицикло (3,1,1) гептен-2-этил], 0,0025; $CH_2C_6H_4$-*изо*-C_3H_7-*n*, 0,0005; $CH_2C_6H_4OCH_3$-*n*, 0,001; $C_6H_4OC_2H_5$, 0,0005; 5-фенилпентил, 0,0025; α-пропиланизил, 0,001; аллетролонил, 0,0025; *o*-вератрил, 0,0025; бензгидрил, 0,01; 1,1-*бис*-(*n*-$ClC_6H_5)C(CH_3)$, 0,01; *o*-Cl-$C_6H_4CH_2$, 0,0025; 7-(3-хлор-4-метилкумаринил), 0,00025; 3-(*o*-Cl-C_6H_4)-C_3H_6, 0,001; 3-(*n*-$ClC_6H_4)C_3H_6$, 0,001; *o*-Cl-C_6H_4-$(C_3H_7)CH$, 0,0005; 4,4′-дихлорбензгидрил, 0,01; 2,4-

$Cl_2C_6H_3$, 0,005; $C_6H_5CH_2CH_2$, 0,0025; 2-(1-$C_{10}H_7$)C_2H_4, 0,025; 1-$C_{10}H_7CH_2$, >1; α-(3-фенилпропил)-пиперонил, 0,0025; $C_6H_5(C_3H_7)CH$, <0,0025; вератрил, 0,001. Соединения общей ф-лы: $(C_2H_5O)_2P(S)—NHR''$ (даны R″, LD_{100}): 1-($CO_2C_2H_5$)C_2H_4 (**X**), 0,00005; 2-($CO_2C_2H_5$)C_2H_4 (**XI**), 0,001; $CH_2CO_2C_2H_5$, 0,001; 1-($CO_2C_2H_5$)C_3H_6, 0,00025; 2-($CO_2C_2H_5$)C_3H_6, 0,0001. Соединения общей ф-лы $(CH_3O)_2$-P(S)NHR (даны R‴, LD_{100}): $CH_2CO_2C_2H_5$, 0,01; 2-($CO_2C_2H_5$)C_3H_6, 0,1. Соединения общей ф-лы $(C_2H_5O)_2$-P—R (даны R , LD_{100}): C_6H_4Cl-*n*, 0,25; C(O)N-$(C_2H_5)_2$, 0,25; C_8H_{17}, 0,25; $CH(OH)CCl_3$ 0,25; (C_2H_5O)-(C_2H_5)$NCOPC_2H_5$, 0,1, а также (даны соединение, LD_{100}): Байер L 13/59, 0,0025; Shell OS 1836, 0,0025; DDVP 0,005; $(C_2H_5O)_2P(O)OC(O)N(C_2H_5)_2$ 0,01, димефокс (**XII**), 0,0025; $(CH_3O)_2P(S)O$-2-Cl-4-NO_2-C_6H_3, 0,0001 (**XIII**) Shell OS 2046, 0,0025, TEPP, 0,0025; тетраэтиловый эфир тиопирофосфорной к-ты (**XIV**), 0,00025; фенотиазиндиэтилтиофосфат, 0,0025. Овицидная активность LD_{100} в %: **I**, 0,0025; **II**, 0,005; **III**, 0,01; **IV**, 0,025; **V**, 0,05; **VII**, 0,1; **IX**, 0,25; **X**, 0,5; **XI**, 1; **XII**, >1; **XIII**, >1. Лучшим овицидом является **I**, лучшим инсектицидом — **IV**. Наиболее перспективны в виду малой токсичности для теплокровных **VI** и **VIII**, которые в виде дуста убивают 97% яиц в конц-ии 0,5 и 1% соответственно. Овицидная эффективность **VI** прямо пропорциональна относительной влажности и возрасту яиц. 0,1%-ные дусты **VI** и **VIII** на пирофилите полностью убивают взрослых особей в течение 14 дней. Сульфоксид оказался синергистом только для **XIV**. Взрослые особи и яйца устойчивых к ДДТ вшей также чувствительны к фосфорорганич. соединениям, как и неустойчивые. К. Швецова-Шиловская

5679. Изучение избирательной токсичности. III. Бензолсульфоанилиды как синергисты ДДТ. Ниман, Мер, Цвилих, Модьяно, Закс (Studies in selective toxicity. III. Benzensulphonanilides as DDT-synergists. Neeman M., Mer G. G., Cwilich R., Modiano A., Zacks S.), J. Sci. Food and Agric., 1957, 8, № 1, 55—64 (англ.)

Изучен синергизм (С) бензолсульфоанилидов и N-алкилбензолсульфоанилидов с ДДТ по отношению к резистентным комнатным мухам. Испытаны как добавки к ДДТ бензолсульфоанилиды общей ф-лы 4,2,1-$C_6H_3R'R''SO_2 \cdot NHC_6H_4R'''$-4, где R′, R″, R‴ соответственно: CH_3,H,H; H, CH_3,H; Br, H,H; CH_3,H,CH_3; CH_3,H,Cl; CH_3,H, Br; H, CH_3,Br (**I**); Br,H,CH_3; F,H,F (**II**); Cl,H,Cl (**III**); Br,H,Br; Cl,H,F (**IV**), Cl,H,Br; Br,H,Cl. **I**, **II** и **IV** ранее не описаны. Приведены т. пл. в-в: **I** 123,5°. **II** 101,2°. **IV** — 113,2°. N-алкилбензолсульфоанилиды общей ф-лы 4-$C_6H_4R' \cdot SO_2 \cdot NR'''C_6H_4R''$—*n*′, где R′, R″, R‴ — соответственно Cl, Cl, CH_3; Br, Cl,CH_3; Cl, Cl, C_2H_5; Br, Cl, C_2H_5; Cl, Cl, *н*-C_3H_7; Br, Cl, *н*-C_3H_7 (**V**), Cl, Cl, *н*-C_4H_9 (**VI**), Br, Cl, *н*-C_4H_9 (**VII**); Cl, Cl, *н*-C_5H_{11} (**VIII**); Br, Cl, *н*-C_5H_{11}; Br, Cl, *изо*-C_5H_{11}; Cl, Cl, *н*-C_6H_{13}; Br, Cl, *н*-C_6H_{13}; Cl, Cl, *н*-C_7H_{15} (**IX**); Br, Cl, *н*-C_7H_{15} (**X**); CH_3,H, *н*-C_8H_{17}; Cl, Cl, *н*-C_8H_{17} (**XI**); Br, Cl, *н*-C_8H_{17} (**XII**); Cl, Cl, *н*-C_9H_{19}; Br, Cl, *н*-C_9H_{19}; Cl, Cl, *н*-$C_{10}H_{21}$; Br, Cl, *н*-$C_{10}H_{21}$; CH_3, H, *н*-$C_{12}H_{25}$ (**XIII**); Cl, Cl, *н*-$C_{12}H_{25}$ (**XIV**); Br, Cl, *н*-$C_{12}H_{25}$ (**XV**) и *бис*-(*n*-хлорфенил)-метилкарбинол. Бензолсульфоанилиды с галоидом в пара-положении, N-алкил заместителями или N-*н*-алкил радикалами с C_1—C_8 не токсичны или мало токсичны для комнатных мух, но являются активными синергистами ДДТ против резистентных комнатных мух. Наиболее активны **II** и **III**. Более высоким СД обладают **V**—**VIII**, **IX**, **X**, **XI** и **XII**. Замечено, что С от заместителей находится в следующей зависимости: 4—Cl—4′—Cl>4—-Br-4-CH_3-4′-Cl = 4-CH_3-4′-Br-2-CH_3-4′-Br > 2-CH_3. Отсутствует С у в-в с заместителем с длинной цепью (C_{12}) (**XIII**—**XV**), или когда оба заместителя CH_3. Часть II см. РЖХим, 1957, 19146.

М. Галашина

5680. Новые синергисты для пиретрума. Фейлс, Боденстейн, Бероза (New pyrethrum synergist. Fales J. H., Bodenstein O. F., Beroza Morton), Soap ond Chem. Specialties, 1957, 33, № 2, 79—82 (англ.)

В опытах с *Musca domestica* (L.), *Blatella germanica* (L.), *Anopheles quadrimaculatus* (Say), *Culex pipiens* L. и *Popillia japonica* Newm. в качестве синергиста для пиретринов (**I**), аллетрина и циклетрина испытан β-(β′-этоксиэтокси)- этил- 3,4-метилендиоксифенилацетальдегид (ENT-20871, сезоксан). Во всех случаях I вызывает больший нокдаун-эффект и более высокую смертность, чем добавка пиперонилбутоксида (**II**) или сульфоксида (**III**). По инсектицидной активность I равен **II** и **III**, но нокдаун-эффект меньше.

К. Швецова-Шиловская

5681. Новые вещества, токсичные для комнатных мух. Золотарев Е. Х., Вестн. Моск. ун-та. Сер. биол., почвовед., геол., геогр., 1957, № 1, 141—146

При отборочных испытаниях выделили 4 в-ва, обладающие высокой токсичностью для комнатных мух: полная гибель мух наступала при контакте с поверхностью, обработанной этими препаратами в дозе 100 *мг/м²*. Все эти в-ва (МГУ-22, -32, -132 и -52) принадлежат к классу внутрикомплексных металлоорганич. соединений. В состав МГУ-52 входит бериллий, являющийся ядом для теплокровных животных, поэтому дальнейшие испытания этого препарата прекращены. Изучено изменение токсичности препаратов МГУ-22 и -32 от т-ры и влажности. Повышенная т-ра и влажность ускоряют потерю токсичности, в связи с чем гидрофобные масляные р-ры их более стабильны. МГУ-22, -32 и -132 легко растворимы в растительном, вазелиновом, веломашинном маслах, в автоле и мазуте. Токсичность водно-масляных эмульсий в течение 1—2 суток не изменялась. Ю. Фадеев

5682. Вещество для отравления мух, устойчивых к ДДТ. Золотарев Е. Х., Линева В. А., Вестн. Моск. ун-та. Сер. биол., почвовед., геол., геогр., 1957, № 1, 147—152

Изучена сравнительная токсичность ДДТ и нового инсектицидного в-ва МГУ-22 (**I**) для комнатных мух, устойчивых и восприимчивых к ДДТ. Средние смертельные конц-ии для восприимчивых и устойчивых мух были равны соответственно ДДТ 16 и 300 γ на 1 муху, а **I** — 16 и 32 γ на 1 муху. Токсичность **I**, разб. маслом, выше, чем чистого препарата. LD_{100} для обоих препаратов примерно в 2 раза выше, чем LD_{50}. У половозрелых самок, получивших летальную дозу, торможения половой функции не происходило, и они были способны до наступления смерти откладывать жизнеспособные яйца. Ю. Фадеев

5683. Новое в борьбе с вредителями табака. Матвеенко Т. М., Сб. научн.-исслед. работ Всес. н.-и. ин-та табака и махорки, 1956, вып. 149, 289—293

См. РЖХим, 1957, 48533.

5684. Системные инсектициды для хлопчатника. Симон (Insecticidas sistemicos en el algodonero. Simon Juan E.), Bol. trimestr. experim. agropec., 1955, 4, № 4, 9—12 (исп.)

5685. Итоги испытания ядов внутрирастительного действия на хлопчатнике. Журавская С. А., Старостин С. Г., Защита раст. от вредит. и болезней, 1957, № 3, 33—34

Изучена сравнительная эффективность и продолжительность действия препаратов меркаптофос (I), октаметил и М-74 на хлопчатнике в борьбе с паутинным клещиком. Наиболее эффективен и экономичен I в дозе 1 *кг/га*, который дает надежную защиту хлопчатника от клеща в течение 30 дней. Проводившееся одновременно авиаопыливание смесью S и ГХЦГ (25 *кг/га*) дало снижение численности клеща через

дней лишь на 57,1%, а через 10 дней было отмечено значительное нарастание их кол-ва в сравнении с исходным. Ю. Фадеев

5686. **Выявление и ликвидация очагов колорадского жука.** Оболенский В. Н., Защита раст. от вредит. и болезней, 1957, № 3, 56—57

Рассмотрены карантинные мероприятия, направленные на выявление и ликвидацию очагов колорадского жука, и приведены соответствующие практич. рекомендации. Ю. Фадеев

5687. **Мероприятия против тихиуса на люцерне.** Иванова Р. В., Защита раст. от вредит. и болезней 1957, № 3, 42—43

Рассмотрены особенности биологии тихиуса-семееда, *Tychius flavus* и приведены рекомендации по борьбе с ним. Ю. Фадеев

5688. **Защита черной смородины от опасных вредителей.** Цыганков С. К., Защита раст. от вредит. и болезней, 1957, № 3, 46—48

Приведены рекомендации по борьбе с вредителями черной смородины: галлицами, смородинной стеклянницей и почковым клещиком. Наряду с некоторыми агротехнич. мерами рекомендуется вносить в почву 50—60 *кг/га* 12%-ного дуста ГХЦГ не позднее периода разрыхления почек; против клещика перед началом цветения опрыскивать кусты 1—1,5° ИСО, по окончании цветения опрыскивание повторить с добавкой 0,1% тиофоса или 0,2% ДДТ; если клещика нет, то после цветения для борьбы с листовой и стеблевой галлицами опыливать 5,5%-ным дустом ДДТ в дозе 50 *кг/га*, опыливание повторить через 15—20 дней (против галлиц и стеклянницы) и после сбора урожая. Ю. Фадеев

5689. **Вредители клевера и меры борьбы с ними.** Кокорин А. Н., Защита раст. от вредит. и болезней, 1957, № 3, 40—42

5690. **Секрет успеха в борьбе с вредителями плодовых культур.** Савидж, Банта, Тайтус, Крейн (Fruit pest control. Savage E. F., Banta Eldon S., Titus Harold, Crane Francis G.), Amer. Fruit. Grower, 1957, 77, № 2, 16—17, 42, 44—46, 63 (англ.)

Предлагаются системы мероприятий по хим. борьбе с яблоневой плодожоркой и др. вредителями и болезнями яблони, а также насаждений персиков и вишен. Каптан (0,24%) эффективен против бурой плесени и парши персиков. Л. Бочарова

5691. **Опрыскивание виноградников на Востоке США.**Ташенберг (Spraying grapes in the East. Taschenberg E. F.), Amer. Fruit. Grower, 1957, 77, № 2, 58—59 (англ.)

Основными инсектицидами являются: против листовертки — ДДТ, против мильдью — медьсодержащие фунгициды, против черной гнили — фербам. При последнем опрыскивании ДДТ заменяется паратионом, ЭПН или метоксихлором. Не отмечено появления устойчивости вредителей к пестицидам Л. Бочарова

5692. **Применение пестицидов на кофейных плантациях Робусты.** Деселль (Traitements phytosanitaires dans les plantations de caféiers Robusta. Decelle J.), Bull. agric. Congo Belge, 1957, 48, № 2, Bull. inform. INEAC, 93—99 (франц.)

Для борьбы с гусеницами, объедающими листья (*Dichocrocis crocodora, Epicampoptera* spp., *Cephanodes hylas*), применяют эмульсии и суспензии ДДТ (2—2,5 *кг/га*) или эндрина (I) (0,25—0,3 *кг/га*). Минирующие гусеницы (*Leucoptera*) в листьях уничтожают паратионом (II) (0,5 *кг/га*). Против короеда семян (*Stephanoderes hampei*) эффективны I (0,5 *кг/га*) и γ-ГХЦГ (0,75 *кг/га*). Для уничтожения сверлильщиков ствола (*Bixadus sierricola*) в ходы, проделанные вредителем, вводят ГХЦГ или n-$C_6H_4Cl_2$ или CS_2, или смазывают стволы 0,50%-ной эмульсией дильдрина (III). Различные виды муравьев уничтожают опрыскиванием 0,5%-ной эмульсией хлордана. Альдрин, ГХЦГ и III также эффективны. Червец уничтожают обработкой светлым маслом или II или их смесью. Против *Habrochila placida* применяют II (0,25 *кг/га*), малатион (0,5 *кг/га*) или диазинон (0,4 *кг/га*). Против болезни, вызываемой *Rhizoctonia solani*, обрабатывают почву этилмеркурхлоридом (10 *г/м²*) или обрабатывают этим препаратом семена. Больные растения опрыскивают медьсодержащими (МФ) или ртутноорганич. фунгицидами. Различные болезни листвы лечат опрыскиванием хлорокисью Cu, основным сульфатом Cu или Cu_2O, а болезнь, вызываемую *Corticium salmonicolor*,— с помощью МФ или смесью МФ и цинеба. Срезы и ушибы смазывают растительным дегтем. К. Бокарев

5693. **Значение химической борьбы со свекловичным долгоносиком в летний период.** Житкевич Е. Н., Защита раст. от вредит. и болезней, 1957, № 3, 38—40

5694. **Опыты с инсектицидами в камере опрыскивания на лиственничном пилильщике** (*Pristiphora erichsonii* **(Htg.)).** Друз (Spray chamber insecticide. Tests on the larch sawfly (*Pristiphora erichsonii* (Htg.). Drooz A. T.), Canad. Entomologist, 1957, 89, № 4, 183—187 (англ.)

В лабор. условиях изучена сравнительная токсичность препаратов (содержащих в %): ДДТ 100, γ-ГХЦГ 43,5 и малатиона (I) 95 для личинок лиственничного пилильщика, *Pristiphora erichsonii*. Обработка проводилась путем опрыскивания в камере конц-иями 0,121, 0,03, 0,015, 0,0076 и 0,00378% при расходе, эквивалентном 9,4 *л/га*. В конц-ии 0,121% все препараты убивают при контакте личинок 1-го и 2-го возраста. В конц-ии 0,015% ДДТ не дает желаемых результатов, а ГХЦГ и I эффективны. Против личинок 4-го и начала 5-го возраста ДДТ в конц-иях 0,03 и 0,015% был также не эффективен. $СК_{50}$ ГХЦГ и I для личинок 4-го и начала 5-го возраста равны соответственно 0,00139 и 0,00577%, а $СК_{90}$ — соответственно 0,015 и 0,0206%. Устойчивость в конце 5-го возраста резко возрастает; точного определения не проводилось. Ю. Ф.

5695. **Устойчивый к дильдрину клещ** *Boophilus microplus* **(Canestrini) в Квинсленде.** Стоун, Мейерс (Dieldrin-resistant cattle ticks, *Boophilus microplus* (Canestrini), in Queensland. Stone B. F., Meyers R. A. J.), Austral. J. Agric. Res., 1957, 8, № 3, 312—317 (англ.)

В Квинсленде обнаружена устойчивость клеща *Boophilus microplus* к дильдрину (I). Через 48 час. после опрыскивания 0,05%-ным I скота, искусственно зараженного клещом, 98% насосавшихся кровью самок откладывали жизнеспособные яйца. Опрыскивание 0,05%-ным диазиноном уничтожает питающихся клещей. В лабор. опытах 50%-ная смертность личинок клеща устойчивой и восприимчивой рас наступала при кратковременном погружении их в р-ры I в конц-иях соответственно 0,33 и 0,00016%. Ю. Фадеев

5696. **Отравленные ловчие пояса в борьбе с яблонной плодожоркой.** Гонтаренко М. А., Сб. тр. Молд. ст. Всес. ин-та защиты раст. 1957, вып. 2, 173—180

Высоким токсич. действием на гусениц яблонной плодожорки (ЯП) обладают отравленные пояса (П), пропитанные β-нафтолом, однако при его применении наблюдаются ожоги коры деревьев. При пропитке П 20%-ной эмульсией (Э) ДДТ в дизельном топливе (ДТ), 20%-ной Э ДДТ в ДТ с добавкой дихлорэтана, 20%-ной Э ГХЦГ в ДТ, 50%-ной суспензией дуста тиофоса (I) смертность гусениц ЯП ниже, чем при применении β-нафтола. Хорошие результаты показа-

ли П, пропитанные смесью 60%-ной суспензии дуста I и 15—20%-ного р-ра ДДТ в ДТ. Смертность ЯП в этом случае составляет 91,5—100%, действие П сохраняется в течение всего сезона. Эти П высокоэффективны против паутинного боярышникового клеща и других вредителей. И. Мильштейн

5697. Опыты по борьбе с бобовой мушкой ***Agromyza phaseoli*. Брейтуэйт** (An experiment for the control of bean fly. Braithwaite B. M.), Agric. Gaz. N. S. Wales, 1957, **68**, № 2, 95—97 (англ.)

В борьбе с мушкой *Agromyza phaseoli* на фасоли эффективно опрыскивание эмульсиями (в %): ДДТ 0,05, диазинона 0,025, дильдрина 0,03, паратиона 0,025 и ДДД 0,05. Опрыскивание проводилось 4 раза: через 3 дня после выхода личинок, еще через 3 дня и затем последовательно через 7 и 12 дней. Суспензия, состоящая из хлорпарацида (0,05%), дуст ДДТ (1%) + + S (50%) и эмульсия хлорбензилата (0,05%) неэффективны. Ю. Фадеев

5698. Искоренение «капрского жука». Шеперд (Khapra beetle eradication. Shepherd D. R.), Agric. Chemicals, 1957, **12**, № 5, 32—33 (англ.)

Для борьбы с «капрским жуком» наиболее эффективна газовая фумигация CH_3Br, который уничтожает все стадии жука при дозе от 48 до 64 *г/м*³. Конц-ия газа должна быть ⩾32 *г/м*³ в течение 24 час. из всего 48-часового периода фумигации. В качестве предохранительной меры против распространения насекомых проводят опрыскивание территории, прилегающей к зданиям в радиусе 30 *м*, 0,6%-ным р-ром малатиона в дизельном топливе. Из 471 выявленных очагов заражения с общим объемом 4112472 *м*³ обработано 416 очагов объемом 3377716 *м*³. Ю. Фадеев

5699. Борьба с капустной совкой [*Trichoplusia ni* (Hbn.)]. Уин (Cabbage looper control. Wene George P.), J. Econ. Entomol., 1957, **50**, № 1, 39—41 (англ.)

В трехлетних мелкоделяночных опытах в борьбе с гусеницами *Trichoplusia ni* хорошие результаты показали дусты эндрина (1,5%), токсафена (20%), ДДТ (5%), паратиона (2%), малатиона (3, 5 и 7,5%) **(I)**, пиперонилбутоксида (0,9%), пиретринов **(II)** (0,06%), **II** + N-октилбициклогептендикарбоксимида (0,1 + + 0,1%), ротенона **(III)** + **I** (0,75 + 2%), препарата Шелл OS 2046 (2%). **III** (1%), **II** (0,1%) и препарат Байер 17147 неэффективны. Обработку необходимо проводить против гусениц младших возрастов. Ю. Фадеев

5700. Лабораторный метод изучения препаратов для защиты зерна против амбарного клеща. Кранц (A laboratory method for testing grain protectants against the grain mite. Krantz Gerald W.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 6, 813—814 (англ.)

Метод основан на визуальном наблюдении за продвижением зоны заражения клещом в массе муки, помещенной в стеклянные пробирки. Верхний слой муки обрабатывается исследуемым препаратом, и на поверхность обработанного слоя помещают клещей. Ю. Фадеев

5701. Фумигация бромистым метилом горизонтальных штабелей кукурузы в хранилищах. Джофф, Нолт (Methyl bromide fumigation of horizontally stored bulk maize. Joffe A., Nolte M. C. A.), J. Entomol. Soc. South. Africa, 1957, **20**, № 1, 144—153 (англ.)

Описан метод фумигации (Ф) CH_3Br **(I)** горизонтальных штабелей кукурузы в хранилищах, при котором штабели покрываются газонепроницаемыми полотнами и в замкнутое пространство вводится фумигант. Ф проводится без принудительной циркуляции воздуха. Штабели общим весом 4000 *т* и высотой до 5 *м* были успешно обеззаражены при однократной Ф **I** в дозе 48 *г/м*³. Эффективность обработки проверялась путем подсадки насекомых *Calandra oryzae*, *Tribolium confusum* и *Rhizopertha dominica*. Через 2 месяца после Ф в контрольных образцах зерна весом 40 *г* вывелось в среднем 127 жуков *C. oryzae*, а в обработанных — 0. Ю. Фадеев

5702. Фтористый сульфурил — новый фумигант для борьбы с термитом ***Kalotermes minor* Hagen. Стюарт** (Sulfuryl fluoride — a new fumigant for control of the drywood termite *Kalotermes minor* Hagen. Stewart Doane), J. Econ. Entomol., 1957, **50**, № 1, 7—11 (англ.)

По токсичности для термитов *Kalotermes minor* SO_2F_2 близок к CH_3Br. Преимуществами SO_2F_2 являются невоспламеняемость, высокая проникающая способность, удобство обращения, отсутствие запаха и коррозионных свойств. Ю. Фадеев

5703. Оценка трех препаратов для местной фумигации. Уайт, Уокден, Нелсон (Evaluation of three spot fumigant formulations. White G. D., Walkden H. H., Nelson H. D.), Milling Prod., 1957, **22**, № 5, 1, 16—20 (англ.)

Для местной фумигации (Ф) мукомольных мельниц (аппаратуры и муки) испытаны 3 фумигантные смеси: дибромэтан **(I)** + дихлорэтан **(II)** + CCl_4 **(III)** (20,4 + 19,6 + 60 об.%); **III** + акрилонитрил (66 + + 34 об.%); **I** + **II** + **III** (59 + 8,5 + 32,5 вес.%). Испытанные препараты при местной Ф не дают полного уничтожения насекомых. Полная Ф всех помещений каждым из препаратов обеспечивает достаточно низкий уровень заражения вредителями в течение нескольких месяцев. При Ф образуются опасные конц-ии газов, поэтому рабочие должны быть защищены противогазами. К. Бокарев

5704. О защите от насекомых и солнца. Шварц (Über Insekten- und Sonnenschutz. Schwarz Hans), Riechstoffe und Aromen, 1957, **7**, № 2, 40—41 (нем.)

Изучено отпугивание насекомых йодосерным мылом (ЙСМ). ЙСМ получают смешиванием р-ра 450 *г* NaOH (38° Bé), 50 *г* KJ, 50 *г* $Na_2S_2O_3$ и 70 *г* кристаллич. Na_2CO_3 и расплавленной смеси 400 *г* кокосового масла, 400 *г* животного жира, 150 *г* касторового масла и 50 *г* безводн. шерстяного жира. Масляные р-ры (1 : 10) хлорофилла (X) и алканнина (красящее в-во из корней *Alcanna tinctoria*) (A) и эфирное масло из корней *Baeckea fruteseaus* обладают репелентным действием. Для защиты людей рекомендуется следующий состав: 3 *г* лейкихтола, 4 *г* A (1 : 10), 12 *г* X, 5 *г* пятигреневого масла, 5 *г* розмаринового масла, 2 *г* светлого эфирного масла березового дёгтя, 10 *г* миртола, 1 *г* амилацетата и 4 *г* геранилацетата. Из 40 *г* этого состава приготовляют 1 *кг* масла или крема. А. Грапов

5705. Пестициды и их совместимость. Нейсуондер (Pesticides and compatibility. Neiswander R. B.), Amer. Rose Mag., 1957, **14**, № 3, 10—12 (англ.)

Приведены данные о возможности совместного применения различных пестицидов. Л. Вольфсон

5706. О наполнителях для фосфорорганических дустов, применяемых в борьбе с вредной черепашкой. Пайкин Д. М., Гампер Н. М. В сб.: Химия и применение фосфорорган. соединений. М., АН СССР, 1957, 503—510

Изучены токсичность и продолжительность действия дустов тиофоса (1%) на тальке, тальке и активированном угле, шиферной муке и тальке с опокой, а также в комбинации с хлортеном (1%), ДДТ (0,25%) и О-этил-4,4-динитродифенилтиофосфатом (1%). Активность дуста быстро падает при освещении и повышении т-ры. Длительность действия дуста на опоке

выше. 2,5%-ный дуст метафоса на шиферной муке разлагается медленнее. Добавление к тиофосу других инсектицидов не повышает эффективности.

И. Мильштейн

5707. **Характеристика инертных материалов, применяемых в сочетании с хлорированными инсектицидами. Гарсия-Гильинта** (Caracteristicas de las materias inertes empleadas en mezcla çon insecticidas clorados. Garcia Guillinta Manuel J.), Bol. trimestr. experim. agropec., 1955, **4**, № 4, 24—28 (исп.)

5708. **Определение взвешиваемости смачиваемых инсектицидных порошков. Алессандрини, Кьяри** (Prove sulla sospensività di polveri bagnabili insetticide. Alessandrini Maria E., Chiari Ida), Rend. Ist. super. sanità, 1956, **19**, № 11, 978—1000 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Предложены метод и аппарат для определения конц-ии суспензий из инсектицидных порошков (ИП). Аппарат представляет собой стеклянный цилиндр (на 250 *мл*) с отростком, имеющим кран на уровне метки 25 *мл*; в цилиндр вносят ИП в кол-ве, соответствующем содержанию 2,5 *г* активного в-ва в 100 *мл* суспензии, добавляют 125 *мл* воды, встряхивают, прибавляют воды до метки 250 *мл*, встряхивают 1 мин. и после 30 мин. покоя суспензию сливают через кран до метки 25 *мл*; в остатке определяют содержание ИП. По описанному методу получены более низкие конц-ии, чем по другим; но воспроизводимость результатов определения лучше.

К. Герцфельд

5709. **Применение аэрозолей в борьбе с вредителями плодовых культур. Зоценко Л. Н., Жигальцева М. И.**, Сб. тр. Молд. ст. Всес. ин-та защиты раст., 1957, вып. 2, 89—102

В борьбе с листогрызущими и сосущими вредителями плодовых культур в Закарпатской области испытаны аэрозоли р-ра 10% ДДТ и 20% хлортена в дизельном топливе, 1%-ной эмульсии ДДТ с добавкой 1% бордосской жидкости. При норме расхода ≈ 30 *л/га* обработка садов вызвала 82—100% смертности гусениц старших возрастов, листоверток, акациевой тли, подвижных клещей, боярышницы и ряда других вредителей и эффективно действовала на яйца вредных насекомых. Дальнейшие опыты направлены на выявление новых пестицидов и р-рителей, установление оптимальных дозировок и ширины захвата сада против отдельных групп вредителей и болезней.

Б. Акимов

5710. **Электроопыление. Шрив** (Electrodusting. Shreeve N. G.), World Crops, 1957, **9**, № 5, 205—206 (англ.)

Рассматривается принцип и техника электрораспыления дустов пестицидов, при котором частицы дуста, обладающие высокими адгезионными свойствами, прилипают к обеим сторонам листьев.

З. Соловьева

5711. **Применение машины-протравливателя универсального Давыдова (ПУ-1) для бактеризации семян фосфоробактерином. Давыдов П. Г., Кварацхелия М. Т.**, Докл. ВАСХНИЛ, 1957, № 5, 44—48

5712. **Результаты испытания ПУ-3,0. Парийчук М. М.**, Защита раст. от вредит. и болезней, 1957, № 3, 16—17

5713. **Универсальный протравливатель ПУ-3,0. Грицаев К. Б., Яковлев Г. Я.**, Защита раст. от вредит. и болезней, 1957, № 3, 17

5714. **Засечивание оранжерей тканью, пропитанной инсектицидами, для борьбы с трипсами. Карлин, Негеле, Джонсон** (Screening greenhouses with insecticide-impregnated cloth for thrips control. Karlin Edward J., Naegele John A., Johnson George V.), J. Econ. Entomol., 1957, **50**, № 1, 55—58 (англ.)

С целью предотвращения проникновения трипсов в оранжереи, где выращивали розы, боковые и верхние вентиляционные окна завешивали сетками, пропитанными дильдрином (I), гептахлором или малатионом или без инсектицидов. Засечивание значительно снижает численность трипсов в оранжерее. Из испытанных инсектицидов только I показал постоянное и существенное дополнительное снижение численности трипсов. Удовлетворительные результаты дает также опрыскивание сеток I в течение вегетационного периода. Т-ра в оранжереях при применении сеток поднималась на 5,5°, что не оказывало отрицательного влияния на рост роз.

Ю. Фадеев

5715. **Изучение генерирования цианистого водорода фумигационной машиной ФЧН-2. Церуашвили Г. Е.**, Сельхозмашина, 1957, № 8, 12—14

5716. **Воздействие современных инсектицидов на качество продуктов. Эммер** (Možnosti ovlivnění jakosti potravin moderními insekticidy. Emmer Vladimír), Průmysl potravin, 1957, **8**, № 4, 204 (чешск.)

5717. **Средства защиты растений и их токсичность для пчёл. Кленчар** (Środki owadobójcze stosowane do ochrony roślin i ich toksyczność na pszczoły. Klęczar Jan), Pszczelarstwo, 1957, **8**, № 2, 40—42 (польск.)

5718. **Профилактика при борьбе с вредителями — необходимость в санитарии. Эдингер** (Pest prevention — A sanitation necessity. Edinger Ellis), Canad. Baker, 1957, **70**, № 2, 38, 40 (англ.)

5719. **О фармакологических и токсикологических свойствах тиофосфорных соединений. Реут А. В.** В сб.: Химия и применение фосфорорган. соединений. М., АН СССР, 1957, 313—317, дискусс. 317

Изучены фармакологич. и токсикологич. свойства тиофосфорных соединений: $C_2H_5O—P(=S)[N(C_2H_5)_2]_2$ (**I**), (C_2H_5) (*н*-C_3H_4O)$P(=S)N(C_2H_5)_2$ (**II**), $(C_2H_5O)_2P(=S)—OCH_2COOC_2H_5$ (**III**), (C_2H_5) (*н*-C_4H_9O)$P(=S)—OCH_2COOC_2H_5$) (**IV**), $(C_2H_5)(C_2H_5O)P(=S)N(C_2H_5)_2$ (**V**), $(C_8H_{17}O)_2P(=S)—OCH_2OC_2H_5$ (**VI**), $(C_2H_5)(C_2H_5O)P(=S)—OCH_2COOC_2H_5$ (**VII**), (C_2H_5) (*изо*-C_4H_9O)$P(=S)—OCH_2—COOC_2H_5$ (**VIII**). При подкожном введении белым мышам р-ров **I** и **II** токсичность их равна нескольким *мл* на 1 *кг* живого веса; **III—VIII** тысячным долям *мл* на 1 *кг*. При введении р-ров **I—VIII** в полость желудка токсичность снижается в 2,4—3,8 раза. **III** в 84,3 раза менее ядовит, чем фосфакол. Сульфат атропина (0,5 *мг/кг*), введенный собакам после смертельных доз **III, IV, VII, VIII**, способен предотвратить смертельный исход. **III, IV, VII, VIII** являются активными ингибиторами холинэстеразы сыворотки крови собак и обладают сильным миотич. действием. Наиболее значительным гипотензивным действием обладают **III** и **VIII**.

И. Мильштейн

5720. **К характеристике инсектицидных и токсикологических свойств октаметила. Изотова Т. Е., Неклесова И. Д., Горюшин В. А., Кудрина М. А.** В сб.: Химия и применение фосфорорган. соединений. М., АН СССР, 1957, 491—502

На посевах пшеницы, засеянных семенами (С), обработанными 0,5%-ным р-ром октаметила (I) (64,7%-ный препарат), отмечено снижение поврежденности растений шведской мухой в 2—5 раз. На участке без удобрений снижение поврежденности растений и продолжительность их токсичности по отношению к насекомым больше. Поврежденность растений проволочниками в 1,5—2 раза меньше по сравнению с контролем. Авторы считают, что в последнем случае поврежденность снижается за счет отпугивающего действия I. Предпосевная обработка С делает горох токсичным для тлей в течение 1—1,5 месяцев, численность тлей снижается в 2—15 раз. Стимулирующее или угнетающее действие I определяется видовыми особенностями растений, их функциональным состоянием и комплексом условий окружающей среды. Хим. и биологич.

анализ показывает безопасность употребления в пищу гороха и пшеницы, полученных из С, обработанных перед посевом. И. Мильштейн

5721. Антиэстеразная активность некоторых фосфорных эфиров с инсектицидными свойствами. Шуто, Винь, Караманьян, Табо (Sur l'activité antiestéracique de certains esters. organophosphoriques complexes à propriétés insecticides. Chouteau Jacques, Vigne Jacques Paul, Karamanian Aurore, Tabau Robert Louis), Compt. rend. Soc. biol., 1956, **150**, № 10, 1773—1777 (франц.)

Примеси к технич. диазинону (I) и чистый **I** обладают близкой антихолинэстеразной активностью, поэтому токсичность присуща самому **I**, а не только его примесям. **I** быстро метаболизуется, и продукты его расщепления не токсичны. К. Бокарев

5722. Исследование сельскохозяйственных фунгицидов. II. Соединения, структурно родственные трихлорметилтиолсульфонатам. III. Реакция между трихлорметансульфенилхлоридом и бензойной кислотой. Уленбрук и Копманс (Investigations on agricultural fungicides. II. Compounds structurally related to trichloromethyl thiolsulphonates. Uhlenbroek J. H., Koopmans M. J.), Recueil trav. chim., 1957, **76**, № 7, 657—665 (англ.)

II. Получен и исследован ряд соединений, структурно близких к трихлорметилтиосульфонатам общей ф-лы RSO_2SCCl_3 (I). В частности, получены *n*-толуолтиолсульфонаты типа $H_3CC_6H_4SO_2SR'$ (II) и тиолсульфонаты типа 2-X-4-Y-$C_6H_3SO_2SR'$ (III). **II** и **III** с алифатич. R' готовились взаимодействием $C_6H_5SO_2SK$ и соответствующего R'Hal; таким путем получены **II** со следующими R': CH_3 (**IIа**), выход 77%, т. пл. 57—58%; $CH_2COOC_2H_2$ (**IIб**), выход 88%, слабоокрашенное масло, при 0,5 *мм* рт. ст. вследствие разложения не перегоняется. **II** и **III**, в которых R' — арил, получены из Na-соли *n*-толуолсульфиновой к-ты и хлорангидридов соответствующих сульфеновых к-т нагреванием в течение 1 часа в инертном р-рителе (сп., бзл.); этим способом получены **II** (перечислены R', выход, т. пл.); C_6H_5 (**IIв**), 66% (нечищ.), 74° (из *н*-гексана); 2-$NO_2C_6H_4$ (**IIг**), 81%, 96—98°; 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$ (**IIд**), 76%, 182—183°. Из *n*-толуолсульфохлорида и водн. р-ра KOH, насыщ. H_2S, получен **II** с R' = K, выход 68%; аналогично из соответствующих сульфохлоридов получены **III**, в которых R' = K (даны X, Y, выход, т. пл.): CH_3, CH_3 (**IIIа**), 45%, 232° (с разложением); Cl, H (**IIIб**), 59%, 227° (с разл.); CH_3O, H (**IIIв**), 41%, 212—214° (разл.). Фунгитоксичность (Ф) у **IIа**, **IIб**, **IIв** и **IIг** заметно более низка, чем у соответствующих соединений типа **I**, **Ф** которых усиливается благодаря наличию CCl_3-группы. При R' = K или 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$ Ф не наблюдалась, а при R' = CH_3 Ф была примерно такой же, как и при R' = C_6H_5 или 2-$NO_2C_6H_4$; по-видимому, электроотрицательный характер R' мало влияет на Ф тиосульфонатов. Встряхиванием водн. р-ра щел. соли арилтиосульфокислоты с $ClSCCl_3$ при комнатной т-ре получены арилсульфонилтрихлорметилдисульфиды общей ф-лы RSO_2SSCCl_3 (IV), напр. (перечислены R, выход, т. пл.): 4-$CH_3C_6H_4$ (**IVа**), 71%, 50,5—51,5°; 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$ (**IVб**), 82%, бесцветное масло при 0,1 *мм* рт. ст. вследствие разложения не перегоняется, $n^{20}D$ 1,6230; 4-ClC_6H_4 (**IVв**), 87%, 48—50° (из сп.); 4-$CH_3OC_6H_4$ (**IVг**), 85%, бесцветное масло, $n^{20}D$ 1,6349. Исследованные **IV** при различных R обладали сильной Ф и, кроме того, проявляли фитотоксичность; в **IV** (как и в **I**) характер R мало влияет на Ф. УФ-спектры поглощения **IV** и **I** мало отличаются друг от друга; напр., **IVа** и родственный ему $CH_3C_6H_4CSCl_3$ имеют $\lambda_{макс}$ (в изооктане) 237 *мμ*. Была изучена Ф арил(алкил)-трихлорметилдисульфидов общей ф-лы $RSSCCl_3$ (V); в отличие от **IV** Ф у **V** сильно зависит от характера R. Так, при R-C_6H_5 **V** имеет малую Ф, но она резко возрастает при введении в фенил NO_2-групп в орто- или орто и пара-положения.

III. Нагреванием C_6H_5COONa и $ClSCCl_3$ в абс. C_6H_6 получен обладающий слабой Ф и заметной фитотоксичностью смешанный ангидрид бензойной и трихлорметилсульфеновой к-т $C_6H_5COOSCCl_3$, выход 51%, т. кип. 113—117°/0,01 *мм*, УФ-спектр (в изооктане) $\lambda_{макс}$ 237 *мμ* ($\varepsilon_{макс}$ 29800); легко разлагается водой с выделением свободных к-т. Получить смешанные ангидриды трихлорметилсульфеновой и алифатич. карбоновых к-т не удалось. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 54984. Г. Швиндлерман

5723. Инсектофунгицидное действие органических, кремнеорганических и неорганических роданидов. Марова М. Я., Воронков М. Г., Долгов Б. Н., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 4, 650—652

Изучена фунгицидная и бактерицидная активность следующих алкилизотиоцианатосиланов: $CH_3Si(NCS)_3$, $C_2H_5Si(NCS)_3$, *н*-$C_3H_7Si(NCS)_3$, *н*-$C_4H_9Si(NCS)_3$ (I), $(CH_3)_2Si(NCS)_2$ (**II**), $(C_2H_5)_2Si(NCS)_2$ (**III**), (*н*-$C_4H_9)_2$-$Si(NCS)_2$, $(CH_3)_3SiNCS$, $(C_2H_5)_3SiNCS$ (**IV**) и (*н*-$C_4H_9)_3$-SiNCS, полученных взаимодействием алкилхлорсиланов с безводн. NH_4SCN в сухом C_6H_6 (РЖХим, 1955, 40190). Добавка 0,3—1% **I, II, III** или **IV** к питательной среде задерживает развитие плесени *Macrosporium* и *Cladosporium* и бактерий на срок до 1 года. Пары **II** и **IV** в конц-ии 0,2 *г/л* также подавляют рост плесени. Пары **II** обладают также инсектицидным действием на клопа-черепашку. Зависимости между хим. строением алкилизотиоцианатосиланов и пестицидным действием не обнаружено. Дироданметан (V), 1,2-дироданэтан (**VI**) и 1,2,3-тринроданэтан (**VII**) по фунгицидным и бактерицидным свойствам превосходят тиофос, C_6Cl_5ONa и кремнефтористый Na и равны по действию сулеме. Они могут быть рекомендованы для защиты клеев и красок от плесени и бактерий. $Cu(SCN)_2$ и C_6H_5NCS менее активны, NH_4SCN и $CH_3CHCHNCS$ неактивны. **V** (т. пл. 102°), **VI** (т. пл. 90°) и **VII** (т. пл. 126°) получены р-цией бромистых алканов с роданистыми Na или аммонием. К. Бокарев

5724. Антибактериальное и противогрибковое действие веществ лишайника и их производных. Фудзикава, Хитоса, Яги, Накадзава, Омацу (地衣成分, その分解產物, 並びに誘導體の*Sarcina lutea* 及び *Candida albicans M$_{20}$ o*に對する抗菌, 抗黴作用に就いて. 藤川福二郎, 人長有平, 八木代志子, 中澤昭三, 尾松德五郎), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 3, 307—309 (японск.; рез. англ.)

Изучены антибактериальная активность и противогрибковое действие 128 родственных лишайниковых в-в, их производных и 73 родственных продуктов разложения этих в-в. Анзиаковая и оливеторовая к-ты подавляют рост *Sarcina lutea* в разбавлениях 1 : 160 000—1 : 320 000, метиловый эфир анзиаковой к-ты (I), эверновая, рангиформовая к-та и изопропиловый эфир оливетолкарбоновой к-ты при разбавлении 1 : 160 000, диметиловый эфир коллатолона, изоамиловый эфир триацетиллеканоровой к-ты, скваматовая к-та, тенуиорин и изоамиловый, гексиловый, октиловый и бензиловый эфиры орселлиновой к-ты при разведении 1 : 80 000. Все испытанные соединения, за исключением **I**, не подавляют рост *Candida albicans* M_{10} при разбавлении 1 : 80 000. К. Бокарев

5725. Дополнительное сообщение об антигрибковом факторе красного клевера. Виртанен, Хиэтала (Additional information on the anti-fungal factor in red clover. Virtanen Artturi I., Hietala Pentti K.), Suomen kem., 1957, **30**, № 4, B99 (англ.)

Выделенное из красного клевера антигрибковое

в-во ф-лы $C_{18}H_{14}O_6$, очищ. возгонкой, имеет т. пл. 217° и максимум поглощения 262—263 *мμ* (повышается до 278—280 *мμ* от прибавления щелочи). Установлено наличие двух бензольных колец, одной фенольной OH-группы, одной группы OCH_3; при сплавлении со щелочью получена *п*-оксибензойная к-та; при нагревании с насыщ. р-ром $Ba(OH)_2$, а также при окислении $KMnO_4$ выделена анисовая к-та; при нагревании с 10%-ным NaOH образуется фенол. Предполагается, что исследованное в-во представляет собой производное 3,6-диокси-γ-пирона. Г. Швиндлерман

5726. **Предварительные результаты изучения действия фунгицидов на болезнь кофейного дерева, вызываемую *Omphalia flavida* Rangel. Рейес** (Resultados preliminares de un estudio comparativo de fungicidas en el control del «ojo de gallo» *(Omphalia flavida* Rangel) en almacigos de cafeto. Reyes V. Matías), Bol. trimestr. experim. agropec., 1955, 4, № 3, 15—17 (исп.)

5727. **Гербицидные препараты. Кирт** (Herbicide stoffer. Kirt Edmund), Ingeniøren, 1957, 66, № 23, 609—615 (датск.)

Краткий обзор гербицидов (неорганич. соединения, масла, алифатич. и ароматич. к-ты, их амиды и имиды, феноксикислоты, эфиры карбаминовых к-т, производные мочевины, галоидфеноксиэтиловые спирты, фенолы, гетероциклич. соединения и др.). Ю. Баскаков

5728. **Влияние пестицидных продуктов на рост обработанных ими растений. Аскоэ** (L'action des produits pesticides sur la végétation des plantes traitées. Hascoet M.), Cahiers ingrs agron., 1957, № 116, 25—34 (франц.)

Обзор. Механизм фитотоксич. действия инсектицидов (нефтяных масел, производных мышьяка, ГХЦГ и фосфорорганич. соединений) и фунгицидов (карбаматов, соединений меди и соединений серы). Факторы, влияющие на физиологич. действие инсектицидов и фунгицидов: состав препаратов (действующее начало, величина частиц, компонентов, вспомогательные в-ва), способ, время и частота обработки, дозы, комбинирование с другими пестицидами. Факторы, изменяющие устойчивость обработанных растений. К. Бокарев

5729. **Химическая борьба с овсюгом в США и Канаде. Смирнов Б. М.,** С. х. Поволжья, 1957, № 8, 92

5730. **Борьба с сорняками в лесах. Литл** (Weed control in forests. Little E. C. S.), N. Z. Timber J., 1957, 3, № 9, 37—38 (англ.)

Для уничтожения сорняков в питомниках сосны применяются цианаты K и Na. Травы и папоротники, отмирающие к лету и создающие опасность пожаров, искореняются препаратами общего действия: арсенитом Na, смесью хлората Na и $CaCl_2$, СМУ. Эти же препараты применимы для очистки строевого леса от сорняков. Вредные сорняки — крестовник и ежевика — уничтожаются препаратами типа регуляторов роста. Л. Стонов

5731. **Влияние современных инсектицидов на рост растений. Мак-Лаган** (Effects of modern insecticides on growth of plants. MacLagan D. Stewart), Nature, 1957, 179, № 4571, 1197—1198 (англ.)

При опудривании семян пастернака γ-ГХЦГ (I) и дильдрином (II) в дозе 2,5% к весу семян отмечено угнетающее действие обработок, выражающееся в уменьшении длины корешков и изменении характера кривой частоты распределения длин корешков. I в дозе 2% по весу семян до 14-дневного срока угнетает, а в дальнейшем стимулирует рост корешков пастернака. При обработке семян свеклы препаратами I, II и альдрином в дозах 0,35% к весу семян во всех случаях наблюдалось стимулирование роста корешков. Характер кривой частоты распределения длин корешков также несколько изменялся. Высокий эффект на урожай, который оказывает опудривание семян в дозе 0,06% против совки *Agriotes* spp. и долгоножки *Tipula* spp. и который трудно объяснить одним лишь инсектицидным действием, может быть результатом стимулирующего действия инсектицидов. Ю. Фадеев

5732. **Борьба с зарастанием Невинномысского канала с помощью гербицидов. Королев Л. И., Старосельский Я. Ю., Стонов Л. Д.,** Гидротехн. и мелиорация, 1957, № 7, 31—36

5733. **Эффективность контактных гербицидов против повилик на посевах люцерны. Михайлянц Р. С.,** Защита раст. от вредит. и болезней, 1957, № 3, 58—59

Обработка стерни люцерны 6%-ным р-ром арсенита Na с нормой расхода 500 *л/га* или 4%-ным р-ром с расходом 750 *л/га* вызывает полное уничтожение повилики, увеличивая урожай люцерны в 1,5—2 раза. Препарат № 125 (4%-ный р-р) и пентахлорфенолят Na (I) (3—4%-ный р-р) весьма эффективны. Однако I вызывал некоторое угнетение люцерны: медленное отрастание, хлороз. В опыте с препаратом № 125 урожай люцернового сена составил 204% к контролю, а с I — 157%. Л. Стонов

5734. **Метод оценки уничтожения водных сорняков гербицидами. Ходжсон** (A method for evaluating the control of waterweeds with herbicides. Hodgson Jesse M.), Weeds, 1957, 5, № 2, 138—140 (англ.)

Для уничтожения растущих под водой в ирригационных каналах рдестов *(Potamogeton* spp.) применялись металлич. коробки, наполненные гербицидами. Хорошие результаты дает *о*-дихлорбензол. Ароматич. р-рители и RADA (ацетат дегидроабиетиламина) менее токсичны. Гербицидные масла не поражают рдест. Л. Стонов

5735. **Применение гербицида 2,4-Д в борьбе с сорняками в посевах кукурузы. Коробатов В.,** (Гарғыдалы экин ләриндә алаға мубаризәдә һербисид 2,4-Д тәтбиғи. Коробатов В.), Соц. с. х. Азербайджана, 1957, № 5, 43—45; Азәрб. сосялист кәнд тәсәрруфаты, 1957, № 5, 44—47 (азерб.)

5736. **Новые исследования по борьбе с кустарником в Арканзасе. Рей** (New developments in chemical brush control in Arkansas. Ray Hurlon), Proc. Soc. Amer. Foresters Meet., 1956, Memphis, Tennessee, 1957, 55—58 (англ.)

Хорошие результаты дает авиационная обработка эфирами 2,4-Д, 2,4,5-Т и соответствующих пропионовых к-т, взятыми в дозе 2,24 *кг/га* (в пересчете на к-ту). Ива, персиммон, американский лавр и тополь трехгранный лучше поражаются смесью (1 : 1) эфиров 2,4-Д и 2,4,5-Т (доза 2,8 *кг/га*). В период октябрь — март особенно эффективно опрыскивание нижней части стеблей кустарников эфирами 2,4,5-Т в дозе 4,48 *кг/га* (в пересчете на к-ту). Применяют также инъецирование препаратов внутрь кустарников. Л. С.

5737. **Исследования по использованию эфиров 2,4,5-Т для уничтожения карликового дуба путем опрыскивания оснований стволов. Уэрли, Брамбл, Бернс** (Investigations of the use of 2,4,5-T esters as a basal spray in the control of bear oak. Worley D. P., Bramble W. C., Byrnes W. R.), Weeds, 1957, 5, № 2, 121—132 (англ.)

Хорошие результаты получены при опрыскивании корневой шейки деревьев ранней зимой (ноябрь — январь) 1,5—2%-ными р-рами эфиров 2,4,5-Т в масле в дозе 6,72—8,96 *кг/га* из расчета на свободную к-ту. Л. Стонов

5738. **Избирательные гербицидные свойства некоторых замещенных феноксиалкилкарбоновых кислот. Шоу, Гентнер** (The selective herbicidal properties of several variously substituted phenoxyalkylcar-

boxylic acids. Shaw W. C., Gentner W. A.), Weeds, 1957, 5, № 2, 75—92 (англ.)

Изучена гербицидная активность (дозы 0,56 *кг/га*) 2,4-Д, 2М-4Х, 2,4,5-Т, 3,4-дихлор-, 4-хлорфеноксиуксусной и соответствующих α- и β-феноксипропионовых и α- и γ-феноксимасляных (I) к-т. I, незамещ. в положении 2, отличаются по избирательности гербицидного действия от других изученных в-в. γ-(2,4-дихлор- (II), γ-(2-метил-4-хлор- (III) и γ-(2,4,5-трихлорфенокси)-масляные к-ты оказались активными в качестве послевсходовых гербицидов для уничтожения широколиственных сорняков в посевах злаков с подсевом фуражных бобовых культур, в элитных посевах бобовых, во льне, а также вблизи хлопчатника и винограда, особо чувствительных к замещ. феноксиуксусным и α-феноксипропионовым к-там. При довсходовой обработке II и III хорошо уничтожают однолетние двудольные сорняки и однолетние травы без ущерба для кукурузы, хлопчатника, сои, арахиса и сорго. Л. С.

5739. Фитотоксичность четырех гербицидов производных фенилмочевины в почве. Шитс, Крафтс (The phytotoxicity of four phenylurea herbicides in soil. Sheets T. J., Crafts A. S.), Weeds, 1957, 5, № 2, 93—101 (англ.)

Биологическим методом определялась первоначальная и остаточная фитотоксичность N-*п*-хлор-, N-3,4-дихлор-, N-фенил-N′,N′-диметилмочевины (I) и N-(3,4-дихлорфенил)-N′-метилмочевины. Гербициды в 5 конц-иях от 0,5 до 8 *мг/л* смешивались с образцами почв, стерилизованных в автоклаве и нестерилизованных, а также подвергавшихся постоянному промачиванию и сухой. Токсичность гербицидов скорее утрачивалась в нестерильной и в постоянно смачивающейся почве. I инактивировался быстрее других в нестерилизованной почве. Гербициды разрушались микроорганизмами или продуктами их жизнедеятельности. Л. Стонов

5740. Использование некоторых активаторов роста при тепличном выращивании помидоров. Даскалов, Дилов, Попова (Използуване на някои растежни активатори при оранжерийното отглеждане на домати. Даскалов Христо, Дилов Христо, Попова Добра), Селскостоп. мисъл, 1957, 2, № 3, 154—166 (болг.)

5741. Гиббереллины. Уиттуэр (Gibberellins. Wittwer S. H.), Farm Chemicals, 1957, 120, № 5, 55—57 (англ.)

Гиббереллины (I) преодолевают карликовый рост растений, ускоряют цветение и созревание, в дозе 70 *г/га* повышают урожай ряда культур. Овощи, растущие в условиях длинного дня, под действием I зацветают на несколько недель раньше. I вызывает немедленное прорастание свежеубранных клубней картофеля. Обработка семян гороха и бобов р-ром, содержащим I в кол-ве 10—25 *мг/л*, повышает их энергию прорастания. Л. Стонов

5742 Д. Фитотоксичность и реакции α,α-дихлорпропионовой кислоты. Холстун (Phytotoxicity and reactions of 2,2-dichloroprопionic acid. Holstun John Tucker, Jr. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1955), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, 31, № 3, 443—444 (англ.)

5743 Д. Кинетика гербицидного действия. Франс (Kinetics of herbicidal action. Frans Robert E. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1955), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, 31, № 3, 412—413 (англ.)

5744 П. Способ получения хлорированных бензиловых эфиров тиол- или тионотиолфосфорных кислот. Шрадер, Лоренц (Verfahren zur Herstellung von chlorierten Benzylestern der Thiol-bzw. Thionothiolphosphorsäuren. Schrader Gerhard, Lorenz Walter) [Farbenfabriken Bayer A. G.]. Пат. ФРГ 949.231, 13.09.56

Указанные эфиры получаются конденсацией солей (предпочтительно аммониевых) О,О-диалкилтиол- или О,О-диалкилдитиофосфорных к-т с хлорированными бензилхлоридами, возможно в присутствии третичного основания для связывания к-ты. Р-цию предпочтительно проводят в среде органич. р-рителя, напр. C_6H_6, ацетона или спирта. Так, 50 *г* 94%-ной О,О-диметилдитиофосфорной к-ты растворяют в 200 *мл* C_6H_6, нейтрализуют 25 *г* C_5H_5N, обрабатывают по каплям при 40—50° р-ром 48 *г* *п*-хлорбензилхлорида в 50 *мл* C_6H_6, нагревают в течение 1 часа до 60—65°, после остывания отсасывают $C_5H_5N \cdot HCl$, промывают бензольный р-р разб. HCl, потом водой, высушивают над Na_2SO_4 и путем дробной перегонки получают О,О-диметил-S-*п*-хлорбензилдитиофосфат, бесцветное масло с т. кип. 98—100°/0,01 *мм*; выход 33 *г*. Аналогично получают О,О-ди-*н*-пропил-(т. кип. 107°/0,01 *мм*) и О,О-диизопропил-*п*-хлорбензилдитиофосфат, т. кип. 120°/0,4 *мм*. Описано также получение (приведено соединение и т. пл. в °С/*мм*): О,О-диэтил-S-*п*-хлорбензилдитиофосфат (I), 105—107/0,01, О,О-диэтил-S-*п*-хлорбензилтиофосфат (II), 177/3, О,О-диэтил-S-*о*-хлорбензилдитиофосфат (III), 169—171/2, О,О-диэтил-S-*о*-хлорбензилтиофосфат (IV)), 171/2, О,О-диэтил-S-3,4- (V), (180/2) и О,О-диэтил-S-2,6-дихлорбензилдитиофосфат (VI), 182/2, О,О-диэтил-S-3,4- (VII) (190/2) и О,О-диэтил-S-2,6-дихлорбензилтиофосфат (VIII), 183/3. Приведены данные по токсичности для теплокровных и интектицидной активности полученных соединений. Указаны соединения: их LD_{100} в *мг/кг* для крыс, гибель паутинного клеща в процентах при конц-ии в-в в процентах и то же для тли: I, 1000, 100, 0,001, 100, 0,1; II, 250, 100, 0,001, 100, 0,01; III, 1000, 100, 0,01, 100, 0,1; IV, 500, 100, 0,01, 100, 0,01; V, 1000, 100, 0,001, 100, 0,1; VI, 500, 100, 0,01, 70, 0,1; VII, 500, 100, 0,01, 70, 0,1; VIII, 250, 100, 0,001, 0, 01. Известные нитробензиловые эфиры тех же тиофосфорных к-т более токсичны и значительно менее эффективны в качестве инсектицидов. Я. Кантор

5745 П. Способ получения производных оксазолина (Fremgangsmäde til fremstilling af oksazolinderivater.) [Imperial Chemical Industries Ltd.]. 79860, 19.09.55; Дат. пат. 79920, 3.10.55; 79921, 3.10.55

Производные оксазолина общей ф-лы $2\text{-}OHC_6H_4\text{-}C{=}NCH(R)CH(R')O$ (I) (кольцо замкнуто), где R и R′—H или алкил, содержащий ⩽3 атомов C, причем R и R′ могут быть одинаковы или различны, фенильное ядро должно иметь в качестве заместителя по крайней мере 1 атом галоида, а остальными заместителями могут являться атомы галоида и (или) алкилы, содержащие ⩽3 атомов C, получают, действуя на соответствующие замещ. *о*-оксибензойные к-ты соединением общей ф-лы $H_2NCH(R)—CH(R')OH$ в присутствии галогенида фосфора, галоидоокиси фосфора или $SOCl_2$. Смесь 20 ч. 3,5-дихлор-2-оксибензойной к-ты и 6 ч. моноэтаноламина нагревают 10 мин. при 90—95°, затем охлаждают до 60—70° и в течение 30 мин. прибавляют 15 ч. $POCl_3$. Смесь нагревают до 90—95° и выдерживают 15 мин., затем постепенно прибавляют при перемешивании к 250 ч. 3 н. водн. Na_2CO_3 при 70—80° и выдерживают при этой т-ре 30 мин. Твердое в-во отфильровывают, промывают водой и экстрагируют 160 ч. кипящего C_2H_5OH 2-(3,5-дихлор-2′-оксифенил)-оксазолин (II), т. пл. 142—143°, который высушивают при 60° (пат. 79860). Соединения общей ф-лы I, где заместители имеют вышеуказанные значения, получают, действуя на соответствующие *о*-оксибензиминоэфиры общей ф-лы $2\text{-}OHC_6H_4C(OR')=NH$ (III), где

R -алкил; содержащий ⩽3 атомов C, β-аминоспиртом ф-лы H_2NCH (R)CH(R′)OH, после чего нагреванием продукта р-ции получают желаемое производное оксазолина. 20 ч. 3,5-дихлор-2-оксибензиминоэтилового эфира прибавляют к р-ру 8 ч. моноэтаноламина в 100 ч. воды. Смесь оставляют на ~16 час., осадок отфильтровывают и нагревают при 180° до прекращения выделения NH_3. Получают II т. пл. 141—142° (из CH_3OH) (пат. 79920). Соединения общей ф-лы I, где заместители имеют значения, указанные в пат. 79860, получают, обрабатывая галоидирующим агентом соединения общей ф-лы $2HOC_6H_4C{=}NCH\cdot(R)CH(R')O$ (IV), где фенильное ядро имеет в качестве заместителей алкилы, содержащие ⩽3 атомов C, и (или) атомы галоида, причем по крайней мере одно из 3′-и 5′-положений в фенильном ядре должно быть незамещенным. К перемешиваемому р-ру 8 ч. 2-(2′-оксифенил)-оксазолина и 9 ч. безводн. CH_3COONa в 80 ч. безводн. CH_3COOH при 20—30° в течение 30 мин. прибавляют р-р 16 ч. Br_2 в 20 ч. лед. CH_3COOH. Продукт выливают в 500 ч. воды, осадок отфильтровывают и промывают водой. Получают 2-(3′,5′-дибром-2′-оксифенил)-оксазолин, т. пл. 149—150°. Если вместо 16 ч Br_2 применяют 7 ч. Cl_2, то получают II (пат. 79921). Получаемые производные оксазолина обладают сильным бактерицидным, акарицидным и фунгицидным действием. Б. Фабричный

5746 П. **Извлечение из *Digenea* средств, отпугивающих насекомых. Ватанабэ, Накано, Такано, Моримото** (海人草より驅虫作用ある浩分を抽出する方法. 渡邊久礼，中野浩,高野忠義，森本明) [藤澤藥品工業株式會社, Фудзисава якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 347, 24.01.55; 348, 24.01.55

1 *кг* *Digenea* 3 раза экстрагируют 4 *л* воды, экстракт концентрируют в вакууме до 150 *мл*, охлаждают и отфильтровывают осадок. Р-р снова концентрируют до полужидкого состояния, добавляют 300 *мл* CH_3OH, отфильтровывают примеси, удаляют CH_3OH и к остатку добавляют р-р 8 *г* $Pb(CH_3COO)_2$ в 80 *мл* воды и с помощью аммиачной воды доводят pH смеси до 6,8. Выделившийся осадок взвешивают в 50 *мл* воды, извесь насыщают H_2S и отфильтровывают осадок $PbSO_4$. Фильтрат разбавляют 120 *мл* воды и пропускают через колонку с 850 *см*³ амберлита IR-4B. Через колонку пропускают 600 *мл* р-ра каустич. соды и потом 600 *мл* воды. Затем оба р-ра пропускают через колонку с 800 *см*³ амберлита IRC-50, после промывки которой водой р-ры сливают, концентрируют в вакууме до 10 *мл*, охлаждают и получают 260 *мг* кристаллов, имеющих т. пл. 253°. Согласно пат. 348, после удаления CH_3OH к остатку добавляют воду до общего объема 1200 *мл*, р-р пропускают через колонку с дюоритом (700 *см*³), колонку промывают водой (500 *мл*), а затем водн. р-ром NaOH (600 *мл*). Щел. р-р пропускают через слой амберлита IR C-50 (800 *см*³), промывают водой. Затем р-р концентрируют в вакууме до 10 *мл*, добавляют CH_3OH, охлаждают и выделяют 232 *мг* бесцветных кристаллов. В. Гужавин

5747 П. **Аппарат для уничтожения комаров и других насекомых. Никодо** (Appareil pour la destruction des moustiques et autres insectes. Nicodeau Pierre). Франц. 1114048, 6.04.56

Насекомые, привлекаемые светом лампы (помещенной внутри аппарата), проходящим через диск из прозрачного материала (плексиглас, родоид, пирекс и т. д.), на который насыпан дуст ДДТ или другого инсектицида, садятся на этот диск и погибают. Для освещения можно применять лампы различного типа, даже керосиновые (в этом случае необходимо пользоваться пирексовым диском и обеспечивать доступ воздуха к лампе). К. Бокарев

5748 П. **Обработка растений для уничтожения возбудителей болезней. Хакман** (Behandlung von Pflanzen zwecks Bekämpfung von Krankheitserregern. Hackmann Johannes Thomas) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ, 937497, 5.01.56

В качестве системных фунгицидов (Ф) активны в-ва общей ф-лы $(X)(R_1)N{-}C(O){-}N(Y)(R_2)$ (I), где X — галоидацильная группа (ГГ), могущая содержать и другие заместители; Y—H или алкил, арил или замещ. ГГ; R_1, R_2—H или алкильные или арильные группы. В I содержится ⩽ 9 атомов C. I применяются в виде водн. р-ров в конц-ии 0,01—1%, преимущественно в конц-ии 0,1—0,5%. I могут применяться в смеси с другими Ф, инсектицидами, акарицидами, стимуляторами роста, удобрениями; к I могут быть добавлены смачиватели (алкилсульфаты, алкиларилсульфонаты, сульфосукцинаты, эфиры полиэтиленгликоля и алкилфенолов) и прилипатели. Составы наносятся на наземные или подземные части или семена растений, они могут быть также введены в землю вблизи растений или непосредственно в растения через разрезы или отверстия. Хлорацетилмочевина в конц-ии 0,3% подавляет *Cladosporium fulvum* на томатах (Т) на 95%, *Phytophthora infestans* на картофеле на 50%, *Septoria apii graveolentis* на сельдерее на 83%, а I в конц-ии 0,5% подавляет на бобах *Colletotrichum Lindemuthianum* на 100%. Испытаны против *Cl. fulvum* на Т различные I (перечисляются I, конц-ия в %, степень подавления *Cl. fulvum* через 1—3 недели после обработки): N-хлорацетил-N′-фенилмочевина, 0,05, 85 N,N′-ди-(хлорацетил)-мочевина, 0,05 70; N-трихлорацетил-N′-ацетилмочевина, 0,1, 90; N—хлорацетил-N′-изопропилмочевина, 0,05, 70; N-ω-хлорвалероилмочевина, 0,05, 75. И. Мильштейн

См. также: Инсектициды: произ-во 5515, 5525; анализ 4266. Действие на дрожжевую флору 6179. Бактерициды и фунгициды: предохранение древесины 6022—6031, 6034; пищевых продуктов 6333; действие 1836—1840Бх, 1849—1851Бх; механизм действия 1848Бх; токсикология 6206. Регуляторы роста: обзор 2046Бх; синтез 4630; анализ 1799Бх; механизм действия 2047Бх, 2048Бх, 2056Бх; поведение в растениях 2049Бх; действие 2050—2052Бх, 2055Бх, 2077Бх

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор *В. Н. Белов*

5749. **Новое в области эфирных масел. Трейбс** (Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der ätherischen Öle. Treibs Wilhelm), Wiss. Ann., 1956, 5, № 11, 873—893 (нем.)

Обзор. Библ. 76 назв. Н. Л.

5750. **Промышленность эфирных масел и душистых веществ в Португалии. Лоран, Морейра-Рато** (L'industrie des huiles essentielles et parfums au Portugal. Laurent A., Moreira-Rato J.), Inds Parfum., 1957, 12, № 3, 99—103 (франц.)

Описаны свойства масел; герани, лаванды *Lavandula pedunculata* и *L. stoechas*, *Mentha pulegium* и *M. pimenta*, *Rosmarinus officinalus*, *Tymus capitatus*. Указано на произ-во ладанника, дубового мха и серой амбры. Приведены размеры экспорта эвкалиптового масла. Описано состояние парфюмерной и косметич. пром-сти Португалии (приведены кол-ва выпускаемых парфюмерных и косметич. препаратов). Отмечается невысокий уровень техники в этих отраслях пром-сти Португалии. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 61924. Е. Смольянинова

5751. Попытка культивации и перегонки эфирного масла ***Aetheroleum Menthe piperitae*** **в Югославии. Туцаков** (Essais de culture et de distillation de Menthe poivrée en Yougoslavie. Tucakov J.), Ann. pharmac. franc., 1955, **13**, № 12, 753—760 (франц.)
См. также РЖХим, 1957, 5994.

5752. Эфирные масла некоторых хеморас дикорастущей мяты Армянской ССР. Химлян А. И., Бюл. Ботан. сада АН АрмССР, 1957, № 16, 107—109 (рез. арм.)

Масло (М) четырех хеморас дикорастущей мяты длиннолистной *Mentha longivolia,* полученное из свежей зеленой массы, собранной в период цветения и начала плодоношения в районе г. Горис и классифицированной по запаху [сладколиналоольная № 4 (М—1) имеет аромат сладкого ландыша и апельсина, кануперная № 6 (М—2), линалоольномасляная № 9 (М—3), имеет аромат ландыша и апельсина с оттенком свежего сливочного масла, и фекальная № 14 (М—4)]. Длительность перегонки 1,5 часа. М высушивают и фильтруют, а М—4, кроме того, омыляют р-ром NaOH и вторично перегоняют, после чего фекальный запах, вызванный, по-видимому, наличием белковых в-в, исчезает. Константы полученных М: n^{21} D 1.4663; 1,4735; 1,4650; 1,4718; d_{20}^{20} 0,9059; 0,9279; 0,8825; 0,9450; $[\alpha]D$ (для М—4) 28,44°; кислотное число 1,68; 23,39; 7,0; 3,49; эфирное число (ЭЧ) 11,20; 86,40; 33,6; 88,40; ЭЧ после ацетилирования 84,0; 196,0; 170,8; —; общее содержание ментола (%) 24,57; 57,32; 51,96; —; содержание связанного ментола (%) 3,12; 24,08; 9,36; —; число омыления 12,88; 109,85; 40,6; 91,89; для М—1, М—2, М—3 и М—4, соответственно. Полученные данные указывают на резкое различие исследованных образцов, которые являются совершенно самостоятельными видами мятных М, несмотря на то, что они выделены из одного и того же вида мяты, собранной в одном месте и в одно время. Н. Любошиц

5753. Исследование японской мяты. VII. Хроматограмма составных частей масла японской перечной мяты. Ито, Вакамацу, Кавахара (ハッカに關する研究. 第7報. ハッカ油成分のクロマトストリップ, 伊藤昌明, 若松茂, 川原鳳策), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 4, 413—416 (японск.)
Предыдущее сообщение. См. РЖХим, 1957, 28479.

5754. Присутствие ментофурана в эфирном масле перечной мяты. Лемли (The occurrence of menthofuran in oil of peppermint. Lemli J. A. J. M.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1957, **9**, № 2, 113—117 (англ.)

Ментофуран (I) образуется в молодых частях растения, где обмен в-в наиболее активен. Масло самых молодых растений имеет самое высокое содержание I, с развитием растения кол-во I уменьшается, но увеличивается с образованием цветочных почек и уменьшается еще более после цветения. После определенного возраста I больше не образуется, и находящийся в железах I медленно окисляется воздухом в оксилактон. А. Баскакова

5755. Корни ветиверии из Британской Гвианы. Ковни, Пиккеринг (Vetiver roots from British Guiana. Coveney R. D., Pickering G. B.), Colon. Plant and Animal Prod., 1956, **6**, № 1, 63—66 (англ.)

Масло, полученное из измельченных в интеграторе корней, исчерпывающей дистилляцией с паром и извлеченное с помощью *н*-гексана (выход 4,6% из воздушно-сухих корней, содержащих 4,3% влаги), имеет n^{20} D 1,5252, $d_{15,5}^{15,5}$ 1,0412, $[\alpha]^{20}$ D +34,05°, кислотное число 69,3, эфирное число (ЭЧ) 14,3, ЭЧ после ацетилирования 188,1, растворяется в равном объеме 80%-ного спирта при 15,5°, давая прозрачный р-р. Хотя по запаху и свойствам масло отличается от явского и бурбонского, однако, оно представляет несомненный интерес для парфюмерной пром-сти. Н. Любошиц

5756. Летучие масла. Лёйендейк (Vluchtige oliën. Luyendijk E. N.), Chem. en pharmac. techn., 1955, **10**, № 12, 210—211 (гол.)
Обзор. Библ. 5 назв. Е. Г.

5757. О парфюмерных лишайниках. Гутцайт Б. Л., Моисеева Е. Н., Полчанинов Л. Н., Рассадина К. А., Савич В. П., Успенский К. Ф., Тр. Ботан. ин-та АН СССР. Сер. 2, 1956, вып. 10, 385—392

Выяснена природа «нерастворимого осадка» (НО), получаемого при растворении резиноида (I) дубового мха (ДМ) в спирте. Показано, что этот осадок является балластом в произ-ве I. Приготовлены образцы I в различных условиях настаиванием ДМ *Evernia prunastri* при ~20° и экстракцией при 70° 96%-ным этиловым спиртом. Для очистки I ДМ и удаления НО применимы различные органич. р-рители в разных вариантах. Испытания образцов I ДМ в духах «Шипр» показали, что при уменьшении в I НО вдвое, по сравнению с производственным образцом, качество запаха сохраняется. Получены I из лишайников *Evernia thamnodes* (Flof.) Arn., *E. furfuracea* (L.) Mann. и *Cetraria islandica* (L.) Ach. Испытанием их в духах «Шипр» установлено, что первые два лишайника по запаху представляют интерес для парфюмерной пром-сти. С. Кор

5758. Исследование полученных холодным прессованием масел флоридского апельсина, мандарина, грейпфрута и персидского лайма в ультрафиолете. Хендриксон, Кестерсон, Эдуардс (Examination of coldpressed Florida orange tangerine grapefruit and Persian lime oil in ultraviolet. Hendrickson R., Kesterson J. W., Edwards G. J.), Amer. Perfumer and Arom., 1957, 69, № 4, 27—3 (англ.)

При исследовании большого кол-ва образцов (0,25 г масла (М) в 100 *мл* 95%-ного спирта толщина слоя для апельсинового и мандаринового М 10 *мм*, для М грейпфрута и лайма (род лимона) 1 *мм*) продажных М найдено, что М апельсина имеет максимум поглощения ($\lambda_{макс}$) при 330 *мμ* (величина оптич. плотности D 0,42—0,68), М мандарина имеет $\lambda_{макс}$ при 325 *мμ* (D 1,05—1,28) и при 270 *мμ* (D 1,27—1,43), М грейпфрута имеет $\lambda_{макс}$ при 319,5—320 *мμ* (D 0,317—0,365) и М лайма при 320 *мμ* (D 1,37—1,59). Исследование М Temple orange, происхождение которого не установлено, показало, что оно имеет $\lambda_{макс}$ при 327 *мμ* (промежуточное значение между $\lambda_{макс}$ для М апельсина и мандарина), что указывает на то, что Temple orange является гибридом апельсина настоящего и мандарина. УФ-спектры позволяют также определить фальсификацию цитрусовых М α-лимоненом двойной ректификации, присутствие которого уменьшает D (особенно при $\lambda = 330$ *мμ*) и примесь одного М к другому. Приведены УФ-спектры исследованных М и смесей М апельсина с *d*-лимоненом и М грейпфрута. Н. Любошиц

5759. Спектроскопическое исследование эфирных масел. Часть I. Количественная оценка санталового масла при помощи инфракрасной спектроскопии. Балакришнан, Дасгупта, Бхаттачарья (Spectroscopic investigation of essential oils. Part I. Quantitative evaluation of sandalwood oil through infrared spectroscopy. Balakrishnan V. K., Dasgupta Sharda, Bhattacharyya S. C.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1956, 47, № 11, 383—3 (англ.)

Исследованием 20 образцов санталового масла (М) показана возможность колич. оценки М по содержанию циклопропанового кольца, определяемому по величине поглощения в области 3,2—3,3 и 9,8—10 μ. Для спектрального анализа используют р-ры исходного М и М после ацетилирования в CS_2. Уменьшение содержания циклопропанового кольца указывает на наличие посторонних примесей. Приведены ИК-спектры различных образцов М до и после ацетилирования.

Н. Любошиц

5760. **Ацетали изомасляного альдегида. Панрадль** (Die Acetale des Isobutyraldehyds. Panrad R.), Riechstoffe und Aromen, 1956, 6, № 2, 33—34; № 3, 65—66 (нем.)

Указано, что ацетали изомасляного альдегида (приведена общая методика получения), приготовленные в присутствии конц. H_2SO_4 или HCl-газа с добавкой небольшого кол-ва конц. H_2SO_4, обладают более характерным для каждого из них запахом, чем ацетали, полученные в присутствии HCl-газа. Приведены физ.-хим. константы, хим. строение, характеристика запаха и вкуса ацеталей изомасляного альдегида.

Е. Шепеленкова

5761. **Зависимость скорости испарения душистых веществ от величины давления их насыщенного пара. Войткевич С. А., Любошиц Н. Ю.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 4, 20—27

По опытным данным составлена таблица давлений пара 36 душистых в-в (ДВ) в области 15—60° (с интервалом в 5°), содержащая также константы ур-ния $\lg p = B - A/T$, рассчитанные по эксперим. данным. Применением графич. метода экстраполяции к литературным данным найдены давления пара еще 29 ДВ. Дана классификация ДВ по скорости испарения, причем ДВ объединены по величинам условных коэф. испарения ($p_{20}M\sqrt{D_{20}}$, где p — давление насыщ. пара в-в при т-ре испарения, M — мол. вес. испаряемого в-ва, D — коэф. диффузии паров в-ва) в следующие группы: 1 группа — в-ва, практически нелетучие $(p_{20}M\sqrt{D_{20}}) < 2 \cdot 10$; II группа — в-ва с очень малой летучестью $2 \cdot 10 < (p_{20}M\sqrt{D_{20}}) < 2 \cdot 10^2$; III группа—малолетучие в-ва $2 \cdot 10^2 < (p_{20}M\sqrt{D_{20}}) < 6{,}67 \cdot 10^2$; IV группа — в-ва средней летучести $6{,}67 \cdot 10^2 < (p_{20}M\sqrt{D_{20}}) < 2 \cdot 10^3$; V группа — легколетучие в-ва $(p_{20}M\sqrt{D_{20}}) > 2 \cdot 10^3$. Классификация основана на чисто физ. явлении испарения и не учитывает силы запаха ДВ.

М. Землянухина

5762. **Ускорение отстаивания парфюмерных жидкостей. Виноградова И. В.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 6, 29—34

Предложено три способа: 1) отстаивание жидкостей в виде концентратов, в которых содержание композиций в несколько раз больше, чем в обычных парфюмерных жидкостях; 2) предварительная обработка некоторых эфирных масел и настоев животного происхождения растворением их в разб. спирте и последующей фильтрацией; 3) отстаивание при охлаждении до т-ры от −2 до +3° с заменой воды, требующейся по рецептуре одеколона, льдом.

Е. Кабошина

5763. **Применение аэрозолей в парфюмерии. Демейе, Гутзац** (Use of aerosols in perfumery. Demilliers A., Gutsatz Y.), Amer. Perfumer and Arom., 1956, 68, № 2, 38—42

5764. **Новое в косметической промышленности США. Наварр** (Progrès récents dans l'industrie cosmétique aux Etats — Unis. Navarre Maison G.), Inds parfum. ét cosmét., 1957, 12, № 4, 115, 117, 118 (франц.)

5765. **Современные тенденции в косметической промышленности. Ковальский** (Tendinţe actuale în industria cosmetică. Covalschi Traian), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 1, 1—2 (рум.)

Краткий обзор. Приведены рецепты ряда косметич. препаратов.

А. Марин

5766. **Смягчающие свойства сорбита. Нейрат** (The emollient properties of sorbitol. Neurath Margaret), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1955, 46, № 10, 347—350 (англ.)

5767. **Технология современных препаратов для окраски волос на основе окислительной реакции. Часть 3. Касс** (Technology of modern oxidation hair dyes. Part 3. Kass Gus S.), Amer. Perfumer and Arom., 1956, 68, № 3, 47—50 (англ.)

Рассмотрены отбеливающие красители для волос и проявители. Приведены рецептуры красок для волос. Сообщение 2 см. РЖХим, 1957, 32427.

И. Вольфензон

5768. **Средства ухода за головой и волосами. 3. Средства для перманентной завивки. Бёсс** (Kopf- und Haarpflegemittel. 3. Dauerwellmittel. Böss Julius), Seifen — Öle — Fette — Wachse, 1955, 81, № 19, 543—546; № 20, 589; № 21, 616; № 22, 644; № 23, 679; № 24, 704; № 25, 731—732; № 26, 765—767 (нем.)

Обзор патентов, касающихся средств для перманентной завивки. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 35787.

Н. Любошиц

5769. **Антисептические и противогрибковые средства в косметике и гигиене. Морелль** (Antifongiques et antiseptiques en cosmétique et en hygiène. Morelle Jean), Inds parfum., 1957, 12, № 3, 91—95 (франц.)

Обзор. Библ. 60 назв.

М. З.

5770. **Новое противогрибковое средство на основе молочного белка. Шмидт** (Ein neues Antimykotikum auf Milcheiweißbasis. Schmidt Hans Walter), Parfüm. und Kosmetik, 1955, 36, № 10, 496—497 (нем.; рез. англ., франц.)

5771. **Лак для ногтей. Бёльке** (Gibt es den idealen Nagellack? Boelcke U.), Parfüm. und Kosmetik, 1957, 38, № 2, 100—101 (нем.)

Указываются недостатки лаков для ногтей, обусловленные составляющими компонентами (р-рителями, мягчителями, смолами и т. п.) и рецептурой приготовления. Испытание 16 различных лаков показало, что почти все они одинаковы по качеству.

Е. Ш.

5772. **Косметика и спорт. Шварц** (Kosmetik und Sport. Schwarz Hans), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 1, 11—13 (нем.; рез. англ., франц. исп.)

Обсуждается состав и применение средств для загара, против действия УФ-лучей и для втирания. Приведена рецептура крема для загара. Масло для загара получают смешением 1 ч. масляного экстракта (1 : 10) альканны с 3 ч. масляного экстракта хлорофилла (1 : 10) и хранят в темных бутылях. Средство для защиты от действия УФ-лучей готовят с окисью титана, титановыми белилами и охрой. Практич. применение находит 2%-ный р-р оксикумаринуксусной к-ты, растворимой в воде и спирте, защищающий от действия лучей с длиной волны 320—290 *mμ* при толщине 0,035 *мм*. Целесообразно применять нежировой крем, содержащий тилозу IB 600. В состав средств для втирания вводят эфирное масло из свежих листьев *Pimenta acric*, янтарное, скипидарное, тиаминовое, хвойное масла. Добавление малых кол-в этилового эфира муравьиной к-ты придает этим средствам приятный запах.

А. Войцеховская

5773. **Новая рецептура для каламинового лосьона. Датта** (A new formula for calamine lotion. Dutta A. B.), Indian J. Pharmacy, 1955, 17, № 2, 31—34 (англ.)

Предложена новая пропись для каламинового лосьона (КЛ), в которую вместо бентонита вводят слизь (С) из местного растения *Isabgul*. Этот состав КЛ совместим с медикаментами, применяемыми при дер-

матозах, после хранения легко вновь диспергируется взбалтыванием, дает липкую пленку, быстро высыхающую даже на гладкой коже, не раздражает.

И. Горбовицкий

5774. Физические основы применения аэрозолей в медицине. Дринагль (Physikalische Grundlagen bei medizinischer Anwendung von Aerosolen. Drinagl Karl), Parfüm. und Kosmetik, 1956, 37, № 12, 673—677 (нем.)

Дана физ. и кол. характеристика аэрозолей, применяемых в медицине и рекомендуемых для применения в парфюмерии.

И. Милованова

5775. Стеклянная упаковка для аэрозолей, содержащих антисептические средства. Майна (Glass aerosols for antiseptics. Mina Francis A.), Soap and Chem. Specialties, 1955, 31, № 10, 163—165, 197 (англ.)

5776. Парфюмерные продукты в аэрозолях. Швейсхеймер (Parfüm in aerosols. Schweisheimer W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 1, 11—12 (нем.)

Указывается значение применения аэрозольных упаковок для парфюмерных и косметич. продуктов с целью увеличения их сбыта.

Е. Кабошина

5777. Предохранение косметических препаратов от окисления. Рейс (Die Oxydationsverhütung in kosmetischen Präparaten. Ruys A.) Parfüm. und Kosmetik, 1957, 38, № 3, 149—151 (нем.)

Испытано антиокислительное действие «антразина 20» (А) (смеси (в %) 10 ди-*трет*-бутил-*n*-крезола, 10 *трет*-бутилоксанизола, 6 додецилгаллата, 4 лимонной к-ты и 70 гексиленгликоля). Добавка 0,04% к натуральному маслу авокадо повышает устойчивость (по Свифту) с 5,25 до 12 час., введение 0,4% А — до 86 час. Введение 1 ч. меди на млн. в жир черепахи, масло авокадо и свиной жир снижает устойчивость с 21 до 2 час. Добавление 0,05% А к указанным маслам, не содержащим меди, повышает устойчивость до 75 час., содержащих 1 ч. меди на млн.— до 44 час. и содержащих 2 ч. меди на млн.— до 28 час. А, введенный в масло земляного ореха (М), содержащее 2% свежего лимонного масла, сильно повышает устойчивость М и очень мало влияет на М, содержащее старое лимонное масло.

А. Войцеховская

5778 П. Способ получения фенилацетальдегида (Procédé pour la préparation de la phénylacétaldéhyde) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Франц. пат. 1111933, 6.03.56

Фенилацетальдегид получают изомеризацией окиси стирола (I) в газовой фазе при т-ре $> 100°$ в присутствии катализаторов, содержащих окислы элементов II, III и IV групп периодической системы, их смесей друг с другом или с другими в-вами. Пары I пропускают над катализатором вместе с инертным газом. 100 ч. I пропускают при т-ре 150° над кусочками активированной Al_2O_3 в вакууме. Получают продукт, содержащий 35% фенилацетальдегида. Проводя р-цию при 170°, получают выход $\sim 100\%$.

В. Красева

См. также: Исследование в области синтеза душистых в-в 4544.

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

5779. Исследование влияния составных частей фотографических эмульсий с видимой печатью на образование изображения. Ферг (Untersuchungen über den Einfluß der verschiedenen Komponenten von photographischen Auskopieremulsionen auf die Bildentstehumg. Fergg Berthold), Z. wiss. Photogr., 1957, 52, № 1—3, 24—54 (нем.)

Так как в желатиновой среде происходят побочные р-ции желатины с $AgNO_3$, в качестве связующей среды брали коллодий. Для исследования применяли слои Гольдберга (СГ), приготовляемые из р-ров: А, LiCl кристаллич. 5 *г*, воды дистил. 20 *мл*, спирт 96%-ный 70 *мл*; Б, $AgNO_3$ 24 *г*, воды дистил. 30 *мл*, спирт 96%-ный 60 *мл*; В, лимонная к-та 12 *г*, спирт 96%-ный 50 *мл*, эфир 50 *мл*; на 14 *см* каждого р-ра прибавляли 100 *мл* 2%-ного р-ра коллодия. Эмульсию готовили сливанием 3 ч. А, 3 ч. Б и 4 ч. В без промывания. Экспонирование слоев проводили ртутной лампой высокого давления. Вымыванием в-в из слоя и опытами с диффузией их из слоя в контактирующий слой желатины доказано наличие свободных Ag^+ в слое. Изучением краевого эффекта, вызываемого действием электрич. напряжения, установлена подвижность ионов в слое. Значение избытка $AgNO_3$ для построения изображения доказано следующими опытами. Готовые СГ снимали со стекла в дистил. воду и промывали. Эти коллодионные пленки с зернами AgCl переносили в 2%-ный р-р $AgNO_3$ или в такой же р-р с лимонной к-той в кол-ве 10%; контрольные пленки оставляли в воде. При экспонировании в таком р-ре можно получить бо́льшие почернения, чем с обычными СГ, в которых почернение ограничивается имеющимся избытком $AgNO_3$. Лимонная к-та повышает чувствительность и мелкозернистость, не увеличивая контраста. Повышение чувствительности лимонной к-той объясняется большой степенью дисперсности фотолитич. Ag и уменьшением фотометрич. эквивалента. Кривые экстинкции фиксированных СГ показывают типичные полосы абсорбции колл. Ag.

К. Мархилевич

5780. О механизме химической сенсибилизации и образовании скрытого изображения в присутствии солей золота. Штейгман (Sur les mécanismes de la sensibilisation chimiques et de la formation de l'image latente en présence des sels d'or. Steigmann Albert), Sci. et inds. photogr., 1955, 26, № 8, 289—304 (франц.)

Исследовано влияние различных факторов на образование скрытого изображения в присутствии солей золота в фотографич. эмульсиях с прямым почернением при кол. размерах галоидного серебра. Для исследования роли желатины в некоторых опытах применяли поливиниловый спирт. В качестве индикаторов окислительно-восстановительных процессов применяли феррицианид железа и краситель метиленовый голубой, а также проводили аргентометрич. измерения. Основную роль при образовании скрытого изображения играют не зародыши Ag или Ag_2S, а имеющиеся в нарушениях кристаллич. решетки поляризованные ионы Ag^+ и Br^-, а при сенсибилизации золотом — ионы Au^+. Первой стадией является восстановление солей окисного золота до соединений закисного золота. Желатина и тормозители замедляют восстановление ионов Au^+ и Ag^+ вследствие образования устойчивых комплексов. Основными восстановителями являются ионы галоидов, служащие донорами электронов, а ионы Au^+, адсорбированные на центрах сенсибилизации, являются акцепторами их. Желатина и ее серебряные комплексы являются акцепторами атомарных галоидов. Уменьшение конц-ии Ag^+ при одинаковом кол-ве тормозителей снижает эффект «золотой» сенсибилизации вследствие того, что большее кол-во ионов Au^+ переводится в устойчивые комплексы. Основную роль в сенсибилизации солями золота играют ионы Au^+, адсорбированные на центрах чувствительности зерен галоидного серебра.

Н. Спасокукоцкий

5781. Исследование проявителей для черно-белых кинонегативов. Антонов С. М., Антонова О. Ц., Тр. Всес. н.-и. кинофотоин-та, 1957, вып. 5 (15), 18—23

Проявители испытывали сенситометрич. методом на черно-белой негативной пленке тип А для 18° и для 20°. Исходными проявителями служили агфа-12 и Д-76. В обоих проявителях $\gamma = 0{,}65$ при 18° достигалась за 12 мин. В случае Д-76 характеристич. кривая имеет некоторый изгиб при оптич. плотности $\cong 1{,}5$, чего не наблюдается для агфа-12. Авторы считают это преимуществом Д-76 в отношении улучшения копирования кинонегативов. Недостатком Д-76 является большая чувствительность к KBr. Различие в фотографич. свойствах рабочего и исходного Д-76 практически неощутимо при увеличении скорости подачи добавка. Рекомендуется следующий состав видоизмененного Д-76: метола 2 *г*, гидрохинона 5 *г*, сульфита натрия безводн. 100 *г*, буры 8 *г*, борной к-ты 4 *г*, воды 1 *л*. Добавок того же состава; скорость подачи 100 *мл/м* пленки. Производственное опробование дало удовлетворительные результаты. Проявители типа агфа-12 более стабильны и экономичны, но не обеспечивали изгиба характеристич. кривой. К. Мархилевич

5782. Компенсирующие проявители. Андреани (Révélateurs compensateurs. **Andréani Robert**), Photo rev., 1957, 69, 195—200 (франц.)

Описываются несколько способов компенсирующего или выравнивающего проявления, при котором проявление сильно экспонированных участков задерживается, а слабо экспонированных — протекает полностью, что улучшает качество негативов. Некоторые способы рекомендованы для повышения светочувствительности, т. е. для проявления недодержанных снимков. Проявление с чередующейся промывкой. Проявитель: Na_2SO_3 2,5 *г*, *п*-аминофенол 0,5 *г*, вода до 100 *мл*; времена последовательного проявления 30, 50 и 80 сек.; после каждого проявления — промывка 2 мин. 2-Растворное проявление. После проявления в р-ре: воды до 100 *мл*, 10%-ного р-ра $NaHSO_3$ 10 *мл*, *п*-аминофенола 1 *г* (3 мин.) — пластинку переносят в 20%-ный р-р Na_2SO_3 на 3 мин. при энергичном перемешивании. Дубящее проявление. Проявитель: воды 560 *мл*, пирогаллол 2,4 *г*, $K_2S_2O_5$ 3,3 *г*, Na_2SO_3 2 *г*, Na_3PO_4 (кристалл) 5 *г*, Na_2HPO_4 8 *г*. Проявление 8—12 мин. при 18°. Экспозиция — нормальная. Указана литература по способам компенсирующего проявления. К. Мархилевич

5783. Способ извлечения серебра из фиксажа. Иман (寫眞定着液から銀の回收法. 今井弘), 化學の領域, Кагаку-но рёйки. J. Japan. Chem., 1954, 8, № 11, 62—64 (японск.)

Способ основан на извлечении Ag осаждением Na_2S. К. Мархилевич

5784. Исследование зависимости расхода вещества в реакторе от объема раствора при проявлении и ослаблении кинопленки. Блюмберг И., Булочникова Г., Солодовникова Н., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 7, 1016—1021

Исследование влияния объема рабочего р-ра в реакторе в отношении увеличения расхода реагирующих в-в в связи с ходом бесполезных р-ций (БР) проводилось в отношении фотографич. процессов ослабления и проявления. Выводится математич. ф-ла константы скорости БР, из которой видно, что скорость БР повышается с увеличением объема р-ра в реакторе. Опыты проводились в спец. приборе, в котором р-ры из двух сосудов подавались в третий сосуд — реактор с постоянным уровнем жидкости. Приводятся результаты опытов по окислению тиосульфата железосинеродистой солью, окислению гидрохинона O_2 и окислению диэтил-*п*-фенилендиамина O_2. В отношении тиосульфата и железосинеродистого калия подтвердилось положение об увеличении расхода в-в на БР. Для проявляющих в-в наблюдается обратное явление: кол-во проявляющего в-ва, окисляемого O_2, не зависит от объема р-ра, а определяется поверхностью соприкосновения р-ра с воздухом. Увеличение объема рабочего р-ра ведет к росту расхода его компонентов в случае отбеливающего р-ра персульфатного ослабителя, но не повышает расхода в-в проявляющих р-ров и фиксажей для черно-белых и цветных пленок. К. Мархилевич

5785. Контроль и унификация процессов обработки цветной и черно-белой пленок. Антонов С. М., Антонова О. Ц., Савушкина Е. П., Тр. Всес. н.-и. кинофотоин-та, 1957, вып. 5 (15), 24—26

Контроль процессов обработки (ПО) на различных киностудиях и кинофабриках, а также кинопленочных ф-ках показал, что на одном и том же предприятии ПО недостаточно постоянны, и расхождения в ПО на различных предприятиях велики, напр. время проявления черно-белой позитивной пленки до $\gamma = 2{,}10$ колеблется от 1 мин. 25 сек. до 30 мин. 40 сек. Наиболее стабилен ПО цветной негативной пленки. Значительно непостоянен ПО позитивной цветной пленки. Между предприятиями имеются существенные различия в величинах γ цветной позитивной пленки, составе проявителей, т-ре проявления и фиксирования, кратности циркуляции проявителя и изменении турбуляции. Приводятся количеств. данные по отдельным предприятиям и рекомендации по рецептуре и режимам обработки для унификации ПО на предприятиях. К. Мархилевич

5786. Строение фотографических материалов. Зеликман В., Сов. фото, 1957, № 8, 46—49

Сведения о галоидосеребряных желатиновых эмульсиях и о строении черно-белых и цветных фотографич. материалов. К. Мархилевич

5787. О фотографической зернистости и гранулярности. Хабу (現像銀の粒狀測定法について. 羽生穎侍), 小西六レビュウ, Konishiroku Rev., 1957, 8, № 1, 1—14 (японск.)

Обзор исследований зернистости и гранулярности проявленных фотографических слоев. Дается определение этих понятий и описываются методы измерения зернистости по Джонсу и Дишу и по Дишу и Хиггинсу, а также методы измерения гранулярности Ван-Кревельда, Гетца и Гоулда, Сельвина, Ромера и Сельвина, Эггерта и Кюстера. Приводятся кривые зависимости зернистости, определенной по методу Джонса и Диша, и гранулярности, определенной указанными методами, от оптич. плотности почернения. Описываются новый метод измерения зернистости и гранулярности Джонса и Хигтинса и результаты испытаний, устанавливающих определенное соотношение между зернистостью и гранулярностью. К. Мархилевич

5788. Чувствительность фотографических слоев к β-излучению различных энергий. Картужанский А. Л., Солтицкий Б. П., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, № 4, 241—242

Исследование велось при помощи ряда сенситометров с источниками β-излучения C^{14}, S^{35}, Ca^{15}, Co^{60}, Sr^{89} и P^{32}. Приводятся характеристики сенситометров и в графич. форме для восьми различных фотографич. материалов результаты определения зависимости $\lg S_\beta$ от $\lg E$, где S — светочувствительность для $D = 1{,}0 + D_0$, а E — средняя энергия излучения. Результаты сопоставляются с ф-лой Поддара. К. Мархилевич

5789. Диазотипный процесс. Бенбрук (The diazotype process. **Benbrook C. H.**), Amer. Docum., 1957, 8, № 2, 81—88 (англ.)

Обзор. Библ. 35 назв. К. М.

5790. Цветная многослойная кинопленка с повышенной светочувствительностью для съемок при освещении лампами накаливания (ЛН-3). Килинский И. М., Тр. Всес. н.-и. кинофотоин-та, 1957, вып 5 (15), 43—46

Описываются свойства цветной пленки ЛН-3 с повышенной чувствительностью. Препятствием к повышению чувствительности являлась высокая пурпурная вуаль (ПВ) среднего слоя при использовании высокочувствительных аммиачных эмульсий. Установлено, что ПВ может быть предотвращена применением между фильтровым слоем и средним эмульсионным слоем желатиновой прослойки со спец. недиффундирующим восстановителем. Кроме этого изменены условия приготовления эмульсий, применяемых для новой пленки. Пленка ЛН-3 чувствительнее пленки ЛН-2 в $2^1/_2$—3 раза; по другим сенситометрич. показателям пленки ЛН-3 и ЛН-2 практически одинаковы. Проверена пригодность пленки ЛН-3 для съемки при освещении дневным светом, с применением желтого светофильтра (агфа-1). Получены удовлетворительные результаты. К. Мархилевич

5791. Раздельная обработка цветной позитивной пленки. Кириллов Н. И., Стрельникова А. П., Антонов С. М., Тр. Всес. н.-и. кинофото ин-та, 1957, вып. 5 (15), 36—42

Производственное испытание процесса обработки цветных пленок с раздельным отбеливанием изображения (I) и процесса с повторным проявлением отбеленной фонограммы (II) проводили на бесфильтровых пленках агфа-5 и ЦП-6. Установлено, что качество звука и изображения, а также стабильность процессов I и II практически одинаковы, но при процессе I производительность выше на 40%. Проведено исследование раздельного отбеливания изображения в процессе I и установлено, что изменение в широких пределах кислотности фиксажа и конц-ии $K_3Fe(CN)_6$ в отбеливающем р-ре не влияет существенно на D и γ различных слоев пленок, и для поддержания pH отбеливающего р-ра целесообразно вводить р-р буферных фосфатных смесей. Приводятся дополнительные данные об испытаниях в производственных условиях усовершенствованного процесса II и дается сравнительная оценка его с процессом I. К. Мархилевич

5792. Новый процесс обработки фотографических слоев путем наноса на них обрабатывающих растворов. Масленкова Н. Г., Кириллов Н. И., Тр. Всес. н.-и. кинофотоин-та, 1957, вып. 5 (15), 27—35

Исследовалось нанесение на фотографич. слой фиксирующих р-ров с $Na_2S_2O_3$, с $(NH_4)_2S_2O_3$ и с тиомочевиной. В графич. форме приводятся данные о зависимости скорости фиксирования от конц-ии маловязких р-ров $Na_2S_2O_3$ и NH_4CNS и от т-ры. Удовлетворительные результаты получены также с р-рами тиомочевины при обыкновенной и повышенной т-ре. Исследовалась кинетика проявления черно-белой позитивной пленки нанесением вязкого проявителя по сравнению с обычным проявлением. Рецепт проявителя: метол 1,25 *г*, гидрохинон 5,0 *г*, Na_2SO_3 25 *г*, NaOH 16,5 *г*, KBr 6, 5 *г*, бензотриазол 0,5 *г*, смачиватель СВ-133 (кислый диалкенилянтарный эфир октаглицерида алкенилянтарной к-ты) 2,8 *г*, вода до 1 *л*; для вязкости добавлялась натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na — КМЦ). Зависимость γ и D от времени проявления для испытуемого и обычного проявления аналогичны, но $\gamma_{макс}$ больше, и D_0 растет быстрее при обычном проявлении. Опыты с негативными черно-белой и цветной пленками дали удовлетворительные результаты. Более детально исследовалось проявление цветной позитивной пленки нанесением вязкого проявителя: диэтил-*n*-фенилендиаминсульфат 5,5 *г*, Na_2SO_3 2,0 *г*, гидроксиламинсульфат 1,5 *г*, K_2CO_3 80 *г*, KOH 6,0 *г*, KBr 0,5 *г*, ди-Na-соль этилендиаминтетрауксусной к-ты 2 *г*, Na — КМЦ 40 *г*, СВ-133 2,8 *г*, вода до 1 *л*. Проведена проверка разрабатываемого способа в производственных условиях на позитивной черно-белой и цветной пленках с удовлетворительными результатами. К. Мархилевич

5793. Цветовоспроизведение в цветной фотографии и компоненты. Огути (天然色寫眞における色再現とカプラー. 小口正信), 油脂化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1955, 13, № 9, 406—412 (японск.)

Обзор. Библ. 12 назв. К. М.

5794 П. Состав из смешанных эфиров целлюлозы для получения пленки. Фордайс, Грамки (Cellulose mixed ester film-forming composition and a film made therefrom.. Fordyce Charles R., Gramkee Bruce E.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2739070, 20.03.56

При отливке основы кинопленки для любителей применяют ацетпропионат целлюлозы (АПЦ) (29—31% CH_3COO-групп и 13—15% C_3H_5COO-групп), растворенный в смеси пропиленхлорида и метанола (I). Патентуется получение пленки из р-ров указанного эфира или ацетобутирата целлюлозы (АБЦ) (30—32% CH_3COO-групп и 12—14% C_4H_7COO) в р-рителе, состоящем из 80—90% CH_2Cl_2 (II), 5—15% *н*-бутанола (III) и 3—10% I, причем на 100 ч. смешанного эфира целлюлозы применяют 428—510 ч. смеси р-рителей. Общее содержание спирта должно быть $\geqslant$ 10% и $\leqslant$ 20%. Патентуемые составы позволяют ускорить процесс отливки пленки и сообщают ей повышенную прочность, меньшую продольную и поперечную усадку и пониженную способность удерживать р-ритель. Напр., к 100 вес. ч. АПЦ, содержащего 14% C_3H_5COO- и 30% CH_3COO-групп прибавляют смесь 434 ч. II, 25 ч. I и 51 ч. III, после полного растворения АПЦ прибавляют 8 ч. трифенилфосфата (IV) в качестве пластификатора; т-ра поверхности цилиндра при отливке 27°, пленку толщиной 0,14 *мм* снимают через 4,6 мин. Приведен также пример со смесью АБЦ. По каждому примеру приведены таблицы прочностей получаемой пленки в продольном и поперечном направлении и процент удерживаемого ею р-рителя (2,2—3,2%). В составы можно вносить красители и окрашенные в-ва как таковые или в виде р-ров в тех же р-рителях, или окрашивать пленки р-рами красителей в р-рителях, не растворяющих пленки. В качестве пластификатора, помимо IV, имеющего преимущества невоспламеняемости, применяют трикрезилфосфат, диэтилфталат, дибутилфталат и трипропионин или их смеси с IV. Ю. Вендельштейн

5795 П. Фотографические эмульсии из сложных эфиров целлюлозы. Хилборн (Cellulose exter photographic emulsions. Hilborn Edwin H.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2748022, 29.05.56

К сложному эфиру целлюлозы, используемому в качестве связующей среды для галоидного серебра, прибавляют $(NH_4)_2CO_3$ или NH_4HCO_3, или их смесь. При этом материал не скручивается, не требует нанесения подслоя, легко склеивается и может обрабатываться в р-рах при повышенной т-ре с сокращенным временем обработки. $(NH_4)_2CO_3$ или NH_4HCO_3 при нагревании до 35,5° во время сушки нанесенного на подложку слоя эмульсии разлагается с выделением CO_2 и NH_3, в результате чего получается пористый эмульсионный слой, легко проницаемый для р-ров. Для приготовления эмульсионных слоев можно применить целлюлозные эфиры различных органич. к-т, в особенности сложные эфиры с содержанием того ацильного остатка, который содержится в сложных эфирах подложки данного материала. Пример. Р-р А. Смесь

ацетилцеллюлозы с содержанием ацетильных групп 39% и пропионильных групп 0,6—2%, бикарбоната аммония 35% и метиленхлорида 63% помещают в шаровую мельницу на 4 часа и затем разбавляют равным объемом смеси этилендихлорида и метанола (4:1). Р-р Б: ацетилцеллюлоза того же типа 2%, $AgNO_3$ 1,25%, вода 3%, метилцеллозольв 7%, метанол 10% и соответствующее кол-во этилендихлорида. Р-р В: ацетилцеллюлоза того же типа 2%, KBr 1%, вода 0—3%, метилцеллозольв 7%, метанол 10% и соответствующее кол-во этилендихлорида. Э получают смешиванием в темноте равных частей А, Б и В, прибавляя В к Б и полученную смесь — к А, наносят на подложку из бумаги или из сложных эфиров целлюлозы и сушат горячим воздухом. Экспонированный материал проявляют в метологидрохиноновом проявителе и фиксируют в дубящем фиксаже. К. Мархилевич

5796 П. Метод приготовления дисперсного галоидного серебра. Лоу, Минск, Кеньон (Method of preparing silver halide dispersions. Lowe Wesley G., Minsk Louis M., Kenyon William O.) [Canadian Kodak Co. Ltd]. Канадск. пат. 611769, 12.04.55

Водорастворимые серебряную и неорганич. галоидную соли растворяют порознь в разб. водн. р-ре смеси сополимеров, после чего р-ры солей смешивают. Пригодную смесь сополимеров получают полимеризацией: 1) смеси акриловой к-ты (I), акриламида (II) и акрилнитрила (III). Состав смеси: I 2—15% от общего кол-ва смеси; остальные II и III в соотношении III:II от 1:5 до 1:1; 2) смеси I, II и метилвинилкетона (IV); состав смеси: I 2—15% от общего кол-ва смеси; остальные IV и II в соотношении IV:II от 1:12 до 1:5; 3) смеси 24 ч. II, 2 ч. IV и 2—4 ч. I. Для изготовления галоидосеребряных эмульсий с поливинилалкоголем получение дисперсного галоидного серебра проводят вышеописанным способом, после чего в качестве защитного коллоида добавляют поливинилалкоголь. К. Мертц

5797 П. Способ повышения реакционной способности фотографических проявителей. Жимковский (Verfahren zur Verbesserung der Reaktionsfähigkeit photographischer Entwickler. Bzymkowski Johannes). Пат. ФРГ 932836, 8.09.55

В проявляющий р-р вводят небольшие кол-ва хиноновых красителей циклич. строения, образующих семихиноны. В качестве таких красителей можно применять производные феназина, оксазина, тиазина, селеназина и акридина. Напр., тиазиновый краситель тионин при отдаче двух H+ образует 2-валентный анион лейкотионина и может применяться как катализатор для сокращения индукционного периода проявления фотографич. слоев. В-ва, образующие радикал семихинона, быстро преодолевают, вследствие их структуры, потенциальный барьер на поверхности экспонированного кристалла галоидного серебра. Отрицательные ионы проявляющего в-ва легко достигают поверхности кристалла, благодаря чему значительно сокращается индукционный период процесса проявления. Эти новые катализаторы оказывают свое действие как на неорганич., так и органич. проявители. Если введение этих в-в увеличивает вуаль, следует добавлять противовуалирующие в-ва; бромистый калий, нитробензимидазол, аурамин, акридиноранж и т. п. Введение указанных катализаторов в проявитель повышает контрастность крайних участков характеристич. кривой и сообщает проявляющему р-ру большую устойчивость, понижая чувствительность его к накоплению Br-ионов при длительном использовании. На 100 *мл* обычного щавелево-железного или другого проявителя добавляют, напр., 2 *мл* 0,5%-ного р-ра тионина в 60%-ном спирте, что позволяет использовать проявитель при накоплении Br-ионов в конц-ии до 1%. Для предотвращения выпадения хиноновых красителей или их лейкооснований рекомендуется добавка защитных коллоидов или органич. р-рителей (напр., ацетона до конц-ии 5%). К. Мертц

5798 П. Способ улучшения белых тонов фотографических изображений, изготовленных диффузионным переносом серебряных солей. Вейде (Verfahren zur Verbesserung der Weißen von nach dem Silbersalz-Diffusionsverfahren hergestellten photographischen Bildern. Weyde Edith) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 946327, 26.07.56

Применяют восстанавливающие в-ва, дающие бесцветные продукты окисления и обесцвечивающие окрашенные продукты окисления проявителя. Для этой цели пригодны соединения с группировками CO—CHOH или COH=COH в кольце или открытой цепи, напр. аскорбиновая, изоаскорбиновая, окситетроновая и диоксималеиновая к-ты, редуктон и их производные. Эти в-ва вводят в слой для переноса при его изготовлении или же после переноса. Пример 1. Галоидосеребряный слой, содержащий проявляющее в-во, напр. гидрохинон, после экспонирования под оригиналом одновременно с бумагой для переноса, которая содержит центры проявления, тиосульфат Na и аскорбиновую к-ту в кол-ве 5 *г* на 1 $м^2$, обрабатывают р-ром 20 *г* NaOH в 1 *л* воды. Полученный позитив имеет белый тон, не изменяющийся при длительном хранении. Пример 2. Слой для переноса содержит тиосульфат Na и центры проявления. После экспонирования слой обрабатывают р-ром, содержащим в 1 *л* 20 *г* NaOH и 12 *г* аскорбиновой к-ты. К. Мархилевич

5799 П. Светочувствительный слой для получения задубленных рельефных изображений. Нейгебауер, Рейхель (Lichtempfindliche Schicht für die Herstellung von Gerbbildern. Neugebauer Wilhelm, Reichel Maximilian Karl) [Kalle & Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 954308, 13.12.56

Слой состоит из полиамида (ПА), полученного поликонденсацией ≥ 3 реакционных компонентов, и содержит в качестве светочувствительного дубящего в-ва ароматич. азид (I) ф-лы n-N≡N=N—S_6H_3(X)—CH=C(Y)(R)—n, где R-алкил, арил или NO_2-группа; X — группа, образующая водорастворимую соль щел. металла, или сульфонамидная группа; Y — H, ацильная или COOH-группа. Слой стабилен при хранении и дает прочное задубленное изображение при экспонировании. Рельеф получают отмыванием неэкспонированных участков слоя смесью воды и низшего алифатич. спирта. Пригодные ПА получают поликонденсацией ω, ω′-диамина, ω, ω′-дикарбоновой к-ты или ее соли и аминокарбоновой к-ты или ее производного (сложного эфира, амида или лактама). Напр., проводят конденсацию гексаметилендиамина, адипиновой к-ты и ε-капролактама без воздуха при высокой т-ре. Приведен перечень подходящих I, напр. Na- и ди-Na-соли 4,4′-диазидостильбен-2,2′-дисульфокислоты) и др. и способы получения некоторых из них. Пример. 90 *мл* 10%-ного р-ра ПА, полученного из адипиновокислого гексаметилендиамина (3 ч.) и ε-капролактама (2 ч.), в 80%-ном этиловом спирте смешивают с 2,5 *г* Na-соли 4,4′-диазидостильбен-2,2′-дисульфокислоты в 10 *мл* 50%-ного гликольмонометилового эфира. Светочувствительный р-р (45—50°) наносят на подложку и высушивают при 90—100°. Этот стабильный материал экспонируют через оригинал (экспозиция 1—2 мин. от угольной дуговой лампы (18 *а*) на расстоянии 70 *см*; предпочтительно экспонировать до желто-коричневой или коричнево-красной окраски). Для удаления неизмененного I материал промывают 2—3 мин. в воде

при 45—50°, после чего без сушки обрабатывают в 65%-ном р-ре этилового спирта при 45—55°.

С. Бонгард

См. также: Оптич. сенсибилизаторы 4661, 5555. Ядерная фотография 4442. Свойства фотографич. материала 4426. Цветная фотография 4451, 4470

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редакторы *И. Ф. Богданов, М. О. Хайкин*

5800. Направления исследований по углю в США. Макфарлан (Some aspects of coal research in the United States. Macfarlane W. A.), J. Inst. Fuel, 1955, 28, № 170, 109—113 (англ.)

Доля угля в энергетич. балансе США за 50 лет снизилась с 90 до 50%. Исследования имеют целью вернуть углю его прежнее значение, особенно в связи с перспективой истощения запасов нефти и газа. Задача увеличения потребления угля для бытовых целей решается путем разработки конструкций печей и малогабаритных паровых котлов, требующих миним. ухода. Резко упавшее потребление угля железными дорогами будет ликвидировано при положительном решении проблемы использования газотурбинных локомотивов с к.п.д. 18,7%, работающих на угле. Проблема жидкого топлива решается тремя путями — сухой перегонкой сланцев, гидрогенизацией угля и синтезом по Фишеру-Тропшу. Для использования бурых углей оказался весьма эффективным процесс Парри. По этому способу уголь подсушивают и подвергают полукоксованию в псевдоожиженном состоянии, после чего полукокс сжигают непосредственно под котлами электростанции. Н. Лапидес

5801. Физико-химические и коксующие свойства петрографических составляющих некоторых углей как функция степени их метаморфизма. Альперн (Propriétés physico-chimiques et cokéfiantes des macéraux de quelques charbons en fonction de leur degré de houillification. Alpern B.), Proc. Internat. Comm. Coal Petrol., 1956, № 2, 43—45. Discuss., 45—46 (франц.)

См. также РЖХим, 1957, 45397

5802. Бирманские угли третичного периода и их использование. Асаи, Танно, Наканаяги (ビルマの 第三紀炭とその有効利用について. 浅井一彦, 丹野晴彦, 中柳靖夫), Танкэн, J. Coal Res. Inst., 1955, 6, № 7, 1—10 (японск.)

Приведено описание угольных шахт и потребления угля в Бирме. Для получения коксо-брикетов из неккоксующегося угля, бурый уголь месторождения Калева измельчают до крупности 5 *мм*, подвергают низкотемпературному коксованию при 550—600°, смешивают с 7% пека (или битума) и 15% сильноспекающегося угля, формуют в брикеты при 100° и 100—200 *кг/см²* и быстро коксуют при 1100—1200°. Полученный кокс характеризуется показателем по барабанной пробе 89—91%. Э. Тукачинская

5803. Решение вопроса о происхождении лигнитов на основе их теплоемкостей. Террес, Дене, Нанди, Шейдель, Траппе (Die Entscheidung der Frage der Entstehung von Faserkohle auf Grund ihrer spezifischen Wärmen. Terres Ernst, Dähne Heinz, Nandi Biswanat, Scheidel Curt, Trappe Klaus), Brennstoft-Chemie, 1956, 37, № 19-20, 342—347 (нем.)

Приводится эксперим. материал по лигнитам из залежей северного полушария, подтверждающий образование их при т-рах порядка 700—1000°, т. е. в результате лесных пожаров. Изучено 7 нем., 3 англ., 6 с.-амер. и 3 индийских угля. Предыдущее сообщение см. РЖХим. 1957, 52130. Н. Гаврилова

5804. Исследование венгерских каменных углей на содержание ванадия и молибдена. Доказательство связи этих металлов с органической массой угля. Алмашши, Салаи (Analitikai vizsgálatok hazai köszenek vanádium — és molibdéntartalmára vonatkozólag. A két fém szénhez — kötött állapotának igazolása. Almássy Gyula, Szalay Sándor), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1956, 8, № 1, 39—45 (венг.)

Исследованы венгерские каменные угли различных марок на содержание Mo и V. Для определения V (содержание V в золе угля 0,01—0,1%), сплав 1 *г* золы, 2 *г* K_2CO_3 и 2 *г* Na_2CO_3 растворяли в HCl, р-р упаривали досуха, сухой остаток окисляли конц. HNO_3. Определение V основано на том, что полученный продукт окисления в присутствии оксалат-ионов способен окислять анилин с образованием продуктов сине-зеленого цвета. Анализ Mo в золе углей < 0,01%) проведен хроматографич. методом по Алмашши-Штраубу. 0,5—1 *г* золы смешивали в платиновом тигле с конц. HCl и HF, к полученному р-ру добавлена HCl (к-та), р-р упарен досуха, остаток растворен в 1 *мл* конц. HCl при добавлении небольшого кол-ва дистил. воды. В полученном р-ре определялся Mo. Найдено, что если из угля выделить зольную часть, то уголь заметно обогащается Mo и V; следовательно, эти компоненты связаны с органич. в-вом угля. А. Хаусман

5805. Особенности южноуральских бурых углей и пути их промышленного использования. Сообщение 4. Дробное экстрагирование южноуральских бурых углей. Левин И. С., Барнякова Т. А., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 59, 119—136

Разработан метод дробного экстрагирования (Э) углей, состоящий в том, что при ~ 20° Э извлекаются только смолы, а при охлаждении горячего экстракта выделяются воски. После отгонки р-рителя из фильтрата горячего Э получается фракция, близкая по составу к битумам. В качестве р-рителя рекомендуется дихлорэтан, обладающий большей избирательной способностью по отношению к смолам, высокое содержание которых в битумах является одной из причин плохой сплавляемости сырых битумов с парафином. Фракции дробного Э характеризуются т-рами плавления, содержанием смол и сплавляемостью с парафином. Метод дробного Э может быть использован не только для бурых углей с высоким выходом смолы, но и для других углей типа украинских. Сообщение 3 см. РЖХим, 1957, 66954. В. Загребельная

5806. Влияние предварительного окисления и прогревания углей на их растворимость в органических растворителях. Тутурина В. В., Тр. Иркутского горно-металлург. ин-та, 1955, вып. 7, 49—57

Бурые и каменные угли Иркутского бассейна окисляли при 20—90° р-рами HNO_3 различной конц-ии и экстрагировали спирто-бензолом, фенолом и пиридином. Окисление повышало растворимость углей (в пиридине до 100%). Нагревание углей в токе CO_2 при 250—500° в течение 3 мин. снижало растворимость.

А. Шах

5807. Определение удельного веса свежедобытого и воздушно-сухого торфов. Зегеберг (Untersuchungen über die Verwendung grubenfrischer und lufttrockener Torfe bei der Bestimmung ihrer spezifischen Gewichte. Segeberg H.), Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 1957, 76, № 1, 47—54 (нем.)

Проведены определения уд. веса различных сырых и воздушно-сухих торфов Северной и Северовосточной Германии. В обоих случаях получены совпадающие результаты. Средний уд. вес воздушно-сухого и свежедобытого торфа найден ~ 2,00. Г. Стельмах

5808. **О реологии угольных смесей. Лавренчич** (Zur Rheologie der Kohlenmischungen. Lavrenčič Boris), Brennstoff-Chemie, 1957, **38**, № 5-6, 77—82 (нем.)

Особые реологич. свойства углей из Ибара (ФНРЮ) — индекс вспучивания +9, объемное расширение 600—1000%, потребовали разработки спец. методов их исследования. Проведены определения давления вспучивания (ДВ) при постоянном объеме в экспандометре Недельмана. Показано резкое влияние на ДВ прибавки в 6—10% лигнитов. Предложена схема испытаний угольных смесей при определении их коксующих свойств. Н. Гаврилов

5809. **Опыты пирогенетического разложения углей. Герен, Марсель** (Sur quelques essais de pyrogénation des houilles. Guérin Henri, Marcel Paul), Bull. Soc. chem. France, 1956, № 8-9, 1212—1220 (франц.)

Исследован пиролиз по методу Лебо 6 образцов коксующихся и некоксующихся углей, причем изучали состав газа пиролиза и твердых остатков. Из данных о ходе выделения летучих в-в выявлена вероятность протекания процессов превращения углей в естественных условиях на протяжении геологич. периодов в направлении выделения слабо связанного O в виде OH и COOH и прочно связанного O, входящего в цикл, или соединяющего два цикла. Наличие в угле прочно связанного O существенно для коксообразования, чем и объясняется различное поведение при пиролизе саарского угля, давшего кокс, и лотарингского некоксующегося угля, хотя по содержанию летучих в-в эти угли мало отличались (36 и 38%). Авторы считают, что выявленная Жилле для рурских углей аналогия в поведении углей при пиролизе и в ходе естественных превращений в геологич. периоды неприменима без привлечения других факторов — давления, влияния присутствия воды и пр. Н. Гаврилов

5810. **Новый коксохимический завод в Англии.**— (South Bank coking plant. New coking and by-product plant for South Bank Works of Dorman Long—), Colletry Guard., 1957, **194**, № 5019, 621—624; Coke and Gas, 1957, **19**, № 216, 180—186; Engng and Boiler House Rev., 1957, **72**, № 6, 201—203 (англ.)

Описание крупнейшего в Англии нового коксохимич. з-да близ Мидлсбруха (Middlesbrough) с еженедельной переработкой 25 000 *т* угля. Д. Цикарев

5811. **Обогащение углей в Англии. Галигузов** И. С., Уголь, 1957, № 5, 40—43

Обзор. Библ. 5 назв.

5812. **Обогащение угля месторождения Комла. Мартинь** (A komlói szén előkészítése. Martiny Károly), Bányász, lapok, 1956, **11**, № 11-12, 728—735 (венг.)

Освещены технологич. и экономич. вопросы, описана обогатительная машина пневматич. типа, пригодная для обогащения этих углей. А. Хаусманн

5813. **Определение оптимальной степени обогащения угля. Делл** (Determining the optimum degree of coal-washing. Dell C. C.), Colliery Engng, 1957, **34**, № 397, 105—109 (англ.)

Предложено использовать кривые обогатимости Майера для графич. определения оптимальной степени обогащения углей. В основу построения графика положен выход угля с нулевым содержанием золы, как эквивалента. Приведены примеры графич. оценки обогащения и определения экономич. эффективности его, а также обсужден вопрос о качестве промпродуктов и об их переобогащении. С. Гордон

5814. **Шламовое загрязнение угля во флотационных пульпах. Джоуэтт, Эль-Синбави, Смит** (Slime coating of coal in flotation pulps. Jowett A., El-Sinbawy H., Smith H. G.), Fuel, 1956, 35, № 3, 303—309 (англ.)

Шлак тонкоизмельченной породы образует на поверхности зерен угля при флотации тонкую пленку, превращающую неполярную поверхность его в гидрофильную. Это снижает выход концентрата и уменьшает эффективность процесса. Приводится обзор теорий образования пленок на угольных зернах и результаты измерений электрич. потенциала Z двойного ионного слоя, образующегося на разделе фаз частица — вода по ф-ле: $Z = 4\pi M\eta/D$, где M — подвижность заряженной частицы (скорость отнесения к градиенту потенциала), η — вязкость и D — диэлектрич. постоянная суспензии. Электрич. подвижность частиц измеряется посредством электрофореза. Для предотвращения налипания шлама на зерна угля необходимо добавлять в флотационную пульпу электролит с учетом хим. свойств коллектора и пенообразователя. В опытах в качестве электролита использовался Na_2HPO_4. У. Андрес

5815. **Дробление угля. II. Применение матричного анализа для исследования процесса дробления. Бродбент, Коллкотт** (Coal breakage processes. II. A matrix representation of breakage. Broadbent S. R., Callcott T. G.), J. Inst. Fuel, 1956, **29**, № 191, 528—539 (англ.)

Показано, что сложные процессы дробления могут быть анализированы при помощи простых арифметич. расчетов с применением матричного анализа. Последний позволяет легко исследовать дробление с рециркуляцией, а также различные случаи селективного дробления. Сообщ. I см. РЖХим, 1958, 2452. В. Загребельная

5816. **Развитие техники производства буроугольных брикетов, в частности брикетов, пригодных для загрузки буроугольных коксовых печей. Радемахер** (Entwicklung der Verfahrenstechnik der Braunkohlen-Briketterzeugung unter besonderer Berücksichtigung der Herstellung von Einsatzbriketts für die Braunkohlen-Kokereien. Rademacher Werner), Freiberger Forschungsh., 1956, **A**, № 48, 35—52, Diskuss. 142—154 (нем.)

В ближайшем будущем > 40% производимых в ГДР брикетов будут использоваться в процессах облагораживания топлива. К буроугольным брикетам, используемым для газификации, сухой перегонки и, особенно, для получения металлургич. кокса предъявляются повышенные требования в отношении прочности на истирание (ПИ) при проходе через шахту. По данным заводских испытаний повышенная ПИ достигается при пониженной скорости высушивания. Повышенное содержание ксилита в буром угле (БУ) резко снижает ПИ. Исследования показали, что ксилитный показатель можно рассчитывать по данным о содержании золы и прочности брикетов на раздавливание. Для повышения качества брикетов разработан метод выделения из бурого угля ксилита, основанный на присутствии его преимущественно в крупных частицах, меньшем уд. весе, длинной, плоской, стеблеобразной форме частиц. Основным требованием для получения прочного кокса является использование при брикетировании мелкозернистого материала не крупнее 1 *мм*. Согласно производственным данным, повышение содержания в брикетируемой массе частиц 0,06—0,25 *мм* положительно влияет на свойства кокса; однако увеличение фракции 0—0,006 *мм* сказывается отрицательно. На свойства кокса влияет конструкция пресса, производительность, число оборотов. Ришель и Кнаут предложили математич. способ определения условий прессования для получения брикета оптимального качества. Изложено содержание дискуссии по докладу. Н. Гаврилов

5817. Коксование углей в Англии. Ли, Грехэм (Carbonisation in Great Britain with special reference to coke oven plant. Lee G. W., Graham J. P.), Gas J., 1956, 287, № 4858, 456, 459—460, 465 (англ.)

В настоящее время суточная производительность коксовой установки составляет 1500—2000 *т* угля, причем лучший по качеству металлургич. кокс производится из углей Дархема и Южного Уэльса; ширина камер современных печей варьирует в пределах 400—450 *мм*. Намечается тенденция увеличения в шихтах для коксования содержания углей с высоким выходом летучих в-в. Большое внимание уделяется повышению насыпного веса шихты, в частности, путем смачивания ее углеводородными жидкостями; добавление 1,5 *л* масла на 1 *т* шихты увеличивает производительность коксовых печей на 4%. В опытно-промышленном масштабе исследуются процессы двухступенчатого коксования, позволяющих расширить ассортимент используемых углей. Перспективна предварительная обработка в кипящем слое маломета-морфизированных углей. Примеси оказывают значительное каталитич. влияние на реакционную способность кокса, особенно велико влияние добавок соды. Сухое тушение кокса позволяет радикально улучшить тепловой баланс коксования. В. Загребельная

5818. Улучшение коксующих свойств углей Нового Южного Уэлса (Австралия) добавками пека и пековых смол. Дрейкотт, Томпкинс (Improvement of coking properties of certain New South Wales coals using pitch and pitch resins. Draycott A., Tompkins D. K.), Chem. Ind. and Engng, 1957, 9, № 3, 26—31 (англ.)

Проведены лабор. опыты коксования низкосортных углей с добавками каменноугольного дегтя (d^{15} 1,044; отгоняется до 300° 34,5%; остаток $>300°$ 65,5%) и смолы — порошкообразного в-ва, полученного высаживанием из р-ра дегтя в бензоле петрол. эфиром. Установлено, что для получения кокса удовлетворительного качества требуется введение до 40% дегтя. Добавка смолы в кол-ве $\sim 5\%$ дает кокс хорошего качества. Смесь угля и смолы предварительно размалывалась до размера 44 меш. Приведены данные опытов с клареновыми, дюреновыми и другими углями. С. Гордон

5819. Изучение основных факторов процесса коксования. Левинтер М. Х., Сб. тр. Уфимск. нефт. ин-та, 1956, вып. 1, 251—271

В лабор. реакторах 40×80 и 80×80 *мм* проведены опыты коксования гудрона туймазинской нефти (уд. в. 1,055; т. пл. 31°; т-ра кипения $>500°$) при 440, 460 и 494°. Определен выход дистиллята и коксового остатка и дана их характеристика. Высказаны рекомендации о наилучших методах подвода тепла и подачи сырья при коксовании нефтепродуктов. Н. Лапидес

5820. Механизм термохимических превращений пирита железа в процессе коксования угля и шихт. Медведев К. П., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 4

Опыты коксования углей различной степени метаморфизма при т-рах до 900° с добавкой к углю FeS_2 (I), содержащего радиоизотоп серы S^{35}, показали, что в FeS (II) превращается $< 50\%$ пиритной S, причем в углях начальной (Д) и конечной стадии метаморфизма (ПС и Т) 37—40, а в углях средней стадии метаморфизма (ПЖ и К) только 19—27%. Установлено, что, чем лучше спекается уголь, тем меньше пиритной S превращается в II в процессе коксования. В окисленном угле в II превращается $\sim 11\%$ исходной пиритной S, в неокисленном $\sim 28\%$. Установлено, что I начинает разлагаться с выделением H_2S при т-ре $\sim 350°$; наибольшая интенсивность разложения происходит в зоне пластич. состояния при 450°. При этом с летучими удаляется 21%, а в твердом остатке остается в виде I — 33, в виде II — 24 и в органич. массе полукокса — 20% пиритной S. Предложена схема термохим. превращений I через промежуточный комплекс FeS_2H. Г. Стельмах

5821. Готовность кокса и режим коксования. Онусайтис Б. А., Турченко П. И., Гайпанов С. И., Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1954, 3, 59—77

5822. Роль связующих материалов при коксовании неспекающихся углей. Хелзлер (A kötőanyag szerepe nemsülő szenek kokszolásánál. Helzler László), Magyar energiagazd., 1956, 9, № 10, 369—376 (венг.)

Обзор. Библ. 6 назв. А. Х.

5823. Обессеривание кокса. I. Ловречек, Бауман. II. Ловречек, Бауман, Строхал (Uklanjanje sumpora iz koksa. I. Lovreček Ivan, Bauman Egon. II. Lovreček Ivan, Bauman Egon, Strohal Petar), Kemija u industriji, 1956, 5, № 4, 61—63; № 10, 244—246 (сербо-хорв.; рез. франц., англ., нем.)

На лабор. установке изучено обессеривающее действие газобразного NH_3 на угли месторождения Раша и Лашко-Раша в процессе их коксования. Кокс из угля Раша без обработки NH_3 содержал S 7,51%, а после коксования в атмосфере NH_3 6,34%; из углей Лашко-Раша соответственно 2,39 и 1,55%. Испытано действие на полученный кокс перегретого водяного пара. Снижение содержания S было больше у кокса, полученного в атмосфере NH_3 (7,23% вместо 7,82 в коксе из угля Раша). Г. Стельмах

5824. Современные способы переработки смолы (II). Вернике (Die moderne Teerverarbeitung (II). Wernicke Heinz), Lab.-Praxis, 1955, 7, № 8, 85—89 (нем.)

Кратко изложены методы перегонки каменноугольной смолы, получаемые продукты и их дальнейшая переработка. Приводятся технологич. схема переработки смолы, а также выходы всех продуктов, данные по кол-ву смолы, переработанной в ФРГ в 1953 г., и кол-ву важнейших из полученных при этом продуктов. Библ. 28 назв. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 16970. Б. Энглин

5825. Обзор исследований каменноугольной смолы за 1956 год. Амэмия, Андо (1956年におけるコールタール研究の趨勢. 雨宮登三, 安藤宏), コールタール Кору тару, Coal Tar, 1957, 9, № 4, 173—176 (японск.)

5826. Об улучшении качества смолы на коксохимических заводах. Липчинский (O poprawie jakości smoły w koksowniach. Lipczyński Stefan), Koks, smoła, gaz, 1957, 2, № 2, 55—57 (польск.; рез. русск., англ. нем.)

Рассмотрены практич. мероприятия по изменению технологич. режимов работы цехов по улавливанию хим. продуктов на польских коксохим. з-дах с целью улучшения качества смолы. К. З.

5827. Удельная теплоемкость дистиллятов каменноугольной смолы. Бриггс, Поппер (The specific heat of coal tar distillates. Briggs D. K. H., Popper F.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 7, 401—405 (англ.)

Определены уд. теплоемкости (C_p, большого числа фракций дистиллята каменноугольной смолы. Показано, что величина C_p является линейной функцией содержания в ней к-т и оснований. На основе исследования 137 проб выведено общее ур-ние, позволяющее определять C дистиллятов каменноугольной смо-

лы в пределах 20—180° с точностью ± 5%. Приведена схема аппаратуры и методика определения C_p Д. Ц.

5828. **Пек для брикетирования.** **Вишнёвский** (Pak brykietowy. Wiszniowski Kazimierz), Koks, smola, gaz„ 1957, 2, № 2, 77—81 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Обзор. Библ. 11 назв. К. З.

5829. **Выделение фенолов из генераторной буроугольной смолы методом селективной экстракции метанолом.** **Джобадзе С. А.**, Газ. пром-сть, 1957, № 7, 15—18

Установлена возможность непосредственного селективного извлечения фенолов из буроугольной смолы, полученной при газификации подмосковных углей в генераторах высокого давления. При троекратной экстракции 65—70% водн. р-ром метанола может быть извлечено ~70% фенолов от содержащихся в смоле; содержание нейтр. соединений в фенолах после отгонки метанола составляет при этом 20—25%. При отмывке экстракта бензином «калоша» можно получить фенолы с содержанием нейтр. масел 9—10%, которые могут быть использованы для произв-ва фенолформальдегидного клея. Остаточное содержание фенолов в смоле составляет 2,4—2,5%. Остаточная смола может быть использована как жидкое котельное топливо. И. Руденская

5830. **Циклопентадиен в легком масле.** **Дзифуку, Судзумура** (輕油中のシクロペンタジエンに就いて. 地福重人, 鈴村基), コールタール, Кору тару, Coal Tar, 1956, 8, № 7, 15—22 (японск.)

Для определения циклопентадиена (I) в легком каменноугольном масле применяют малеиновый ангидрид (II), избыток которого оттитровывают щелочью. Приведена кривая т-р плавления бинарной системы II и продукта присоединения его к чистому I. Изучена р-ция димеризации I. Э. Тукачинская

5831. **Упрощенная конструкция зонта сатуратора.** **Оловянников Е. Е., Соркин М. М., Межуева Е. А.**, Кокс и химия, 1957, № 1, 37—38

Сообщается о замене фаолитового зонта в сатураторе сульфатного отделения зонтом упрощенной конструкции, состоящего из цилиндрич. патрубка длиной, равной высоте зонта, прикрепленного к газоподводящей трубе; на патрубке наварены 30 направляющих лопаток. Такой зонт обеспечивает улавливание NH_3 и пиридиновых оснований; уноса к-ты и маточного р-ра из сатуратора не наблюдается. Н. Кельцев

5832. **Использование тепла раскаленного кокса на коксовых установках и газовых заводах.** **Херше** (Rückgewinnung der Glühkokswärme in Kokereien und Gaswerken. Hersche Willia), Maschinenbau und Wärmewirtsch., 1956, 11, № 2, 33—45 (нем.)

Для з-дов с производительностью > 1000 *т* кокса в сутки проблема использования тепла раскаленного кокса имеет большое значение. Выбор схемы установки по использованию тепла кокса зависит от конкретных условий произв-ва. Принцип действия их заключается в работе газовой или паровой турбины за счет энергии горячего газа или пара, продуваемых через установку для охлаждения кокса. Автор приводит описание схем установок для охлаждения кокса в комбинации с паровой и газовыми турбинами высокого и низкого давления, установки с использованием тепла выходящего из газовой турбины воздуха для сушки влажного угля перед загрузкой в печи и установки с подогревом воздуха, предназначенного для сжигания жидкого, газообразного или пылевидного топлива. Приводятся чертежи и фото установок. Начало см. РЖХим, 1957, 75247. И. Марьясин

5833. **Новый коксохимический завод в Лимбурге (Голландия).** **Кваньел, Янсен** (De nieuwe Cokesfabriek Emma van de Staatsmijnen in Limburg. Quanjel H. E., Jansen Th. P.), Ingenieur (Nederl.), 1956, 68, № 44, M. 41 — M. 48 (гол.; рез. англ.)

Вместо устаревшего построен новый з-д «Эмма». Предусмотрены хранение и подготовка угля. Суточная мощность 3000 *т*. М. Пасманик

5834. **К вопросу об остаточных смолах в полукоксе.** **Зар** (Zur Trage des Restteeres in Schwelkoks. Sahr Ernst), Freiberger Forschungsh., 1954, A, № 28, 22—32 (нем.)

5835. **Техно-химическая характеристика кукерского сланца западного крыла Эстонского сланцевого бассейна.** **Раудсепп Х. Т., Фомина А. С., Торпан Б. К., Норман Х. К.**, Тр. Таллинского политехн. ин-та, 1954, серия А, № 57, 3—21

5836. **Сухая перегонка колорадских сланцев в движущемся слое. Выход и свойства продуктов.** **Тайен, Браун, Дженсен, Тайсот, Мелтон, Мерфи** (Product yields and properties. Tihen S. S., Brown J. F., Jensen H. B., Tisot P. R., Melton N. M., Murphy W. I. R.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 3, Part 1, 464—468 (англ.)

Определены выходы и состав (перегонка при 540—900°): газа, бензина, легкого и тяжелого масел, полученных в разных температурных интервалах и результаты отнесены к сланцу с выходом дегтя по Фишеру 112 *л/т*. В работе даны выходы легкого и тяжелого газойля и остатка и приведены их состав и свойства. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 40599. М. Энглин

5837. **Опыт работы установки по скоростной переработке сланцевой мелочи с твердым теплоносителем.** **Кунаков Н. Е, Эпштейн С. Л., Тягунов Б. И., Кивит А. А.** В сб.: Вопр. техн. и экон. пром. полукоксования горючих сланцев. Л., Гостоптехиздат, 1957, 293—307

Приведены технологич. схема и результаты работы опытно-промышленной установки на сланцехим. комбинате «Кивиыли». Производительность установки 250 *т* сланцевой мелочи (фракция 25 *мл*) в сутки. Сланец, подсушенный и нагретый в аэрофонтанной сушилке до 140—150°, подвергается термич. разложению при 450—480°. Теплоноситель — сланцевая зола, получаемая при сжигании образующегося полукокса. Избыток ее идет на произ-во цемента. Установка дает газ теплотворностью 9000—11 000 *кал/нм*³, смолу (20%), состоящую из легкого и тяжелого масла и фусов, полукокс (~70%) и другие продукты. Легкое масло на 75—80% состоит из бензиновой фракции, тяжелое — близко к стандартному топочному маслу. Д. Цикарев

5838. **Опыт очистки парогазовой смеси от пыли на установке полукоксования сланцевой мелочи с твердым теплоносителем.** **Арабажи И. Н., Шипков Н. Н., Чикул В. В.** В сб.: Вопр. техн. и экон. пром. полукоксования горючих сланцев. Л., Гостоптехиздат, 1957, 315—324

Испытаны различные конструкции сухих пылеотделителей. Предложен многоступенчатый способ очистки парогазовой смеси от пыли: циклон — электрофильтр и (возможно) масляный ороситель. Особенностью очищаемой смеси является присутствие паров смолы и наличие до 80% и более частиц размером < 10 μ. Д. Цикарев

5839. **Исследование возможностей использования фенолов и тяжелых фракций сланцевой смолы для синтеза ионообменного вещества — катионита.** **Вильбок Х. О.**, Тр. Таллинского политехн. ин-та, 1954, серия А, № 57, 68—81

5840. **Обзор техники газификации.** **Пиларж, Недома, Хольцбехер** (Přehled zplyňovaci techniky. Pilař Vl., Nedoma W. Holzbecher Kr.), Paliva, 1957, 37, № 4, 130—136 (чешск.)

Рассмотрены современные газогенераторы и даны классификация и сравнительная оценка их.

Н. Зарембо

5841. Исследование газификации углей основных месторождений КНР. У Цзин-вэй, Лю Юй-пу (我國幾個主要礦區的煤的氣化性質. 吳景微, 劉玉璞), 燃料學報, Жаньляо сюэбао, Acta focalia sinica, 1956, 1, № 2, 143—146 (кит.)

Лабораторией углей Академии наук Китая были проведены испытания по газификации китайских углей в газогенераторах Вельмана и Чепмана. Исследованы угли: фушунский, хаоганский, татунский, аганчжэньский, тунчуаньский, хуайнаньский, янцюаньский и коксующийся шахты Ванфен. Зольность в исследованных углях колебалась от 4,67 до 12,89 и влажность от 0,85 до 6,06%; содержание летучих в-в у первых четырех углей составляло 25,7—45,5% и для остальных углей 6,8—15,8%. Из всех углей выход газа составлял 3,0—3,78%; состав газа (в %): CO_2 2,4—6,9; CO 24,8—31,6; H_2 11,2—18,3; CH_4 0,7—2,3; N_2 46,8—54,2; высшая теплотворность 1300—1600 *ккал/м³*. Выход смолы для первых четырех углей 2,8—5,3%.

А. Зонntag

5842. Ангренский уголь как сырье для подземной газификации. Зыбалова Г. П., Подземн. газификация углей, 1957, № 2, 110—113

Опыты по газификаци целиков ангренского угля на лабор. модели 100 × 100 × 400 *мм*. При оптимальном расходе дутья (кислорода) ~ 8 *л/мин* теплотворность полученного газа достигала 1280 *ккал/нм³*.

Н. Гаврилов

5843. Успехи газификации в Чехословакии. Семин Н. С., Газ. пром-сть, 1957, № 7, 39—40

Производство газа в Чехословакии увеличилось с 1946 по 1955 г. на 84%, в то время как в период до 1940 г. произ-во газа за 20 лет, начиная с 1920 г., увеличилось только на 54%. За последние 9 лет снизилась плата за 1 *м³* газа по сравнению с 1930 г. в 3—6 раз. По потреблению газа на душу населения Чехословакия стоит рядом с Бельгией, Голландией, Данией.

Г. Марголина

5844. Газификация слабоспекающихся каменных углей. Хада (Kis sülőképességű kőszenek elgázosítása. Háda Sándor), Magyar energiagazd., 1956, 9, № 8, 306—310 (венг.)

Краткий обзор типов газогенераторов для газификации низкосортных углей. Библ. 6 назв.

А. Х.

5845. Взаимодействие водяного пара с углеродом топлива. Палеев И. И., Юдин В. Ф., Газ. пром-сть, 1957, № 5, 10—16

Приведены результаты лабор. изучения скорости суммарной р-ции взаимодействия водяного пара с углеродом топлива. Наблюдалась скорость газификации углерода водяным паром, протекающим через кольцевой канал, образованный наружной поверхностью цилиндрич. образца из электродного угля и внутренней поверхностью реакционной трубки, и в условиях выгорающей засыпки слоя измельченного электродного угля и кокса: эксперименты проводились в диапазоне т-р 575—950° при атмосферном давлении; скорость газификации определялась по выходу и составу газа; анализ газа проводился весовым методом поглотителями для воды — $Mg(ClO_4)_2$, для CO_2 — аскарит, с раздельным дожиганием газовых составляющих над окисью меди. Показано, что скорость газификации сильно зависит от т-ры процесса и от степени выгорания углерода: в начальный период скорость возрастает и затем уменьшается, что объясняется противоположным действием разгара пор и озоления топлива. Кажущиеся энергии активации процесса составили: для электродного угля 43 300, для кокса печерского угля 37 100 *ккал/моль*. Отношение $CO_2 : CO$ в продуктах р-ции падает с увеличением степени выгорания углерода.

В. Кельцев

5846. Установка Рочдал-процесса на газовом заводе в Партингтоне (Англия). Придди, Робинсон (The Rochdale process installation at Partington gas works. Priddy A. J., Robinson W. E. G.), Process Control and Automat., 1955, 2, № 10, 373—379 (англ.)

Описано применение Рочдал-процесса — метода скоростного полукоксования угля в вертикальных ретортных печах с внешним обогревом, заключающегося в том, что для охлаждения выгружаемого полукокса, вместо пара, подается холодный водяной или полукоксовый газ. Подробно описаны контрольно-измерительные и регулирующие приборы и гидравлич. система управления работой печи.

Н. Лапидус

5847. Столетие варшавского газового завода. Фукс (Sto lat istnienia Gazowni Warszawskiej. Fuchs Karol), Koks, smola, gaz, 1957, 2, № 1, 1—3 (польск.)

5848. Станция по очистке и компримированию газа в Лабюссьер (Франция). Люс (La station de traitement et de compression de gaz de Labussière. (Pas-de-Calais). Luce Étienne), Modernisation, 1956, № 22, 45—54 (франц.)

5849. Итоги работы и ближайшие задачи института ВНИИПодземгаз. Гаркуша И. С., Подземн. газификация углей, 1957, № 1, 10—15

5850. Научные исследования по подземной газификации топлив, проведенные институтами Академии Наук СССР за период 1950—1955 гг. Терпигорев А. М., Корш М. П., Подземн. газификация углей, 1957, № 1, 3—9

Краткое изложение результатов.

Б. Энглин

5851. Усилить научно-техническую пропаганду подземной газификации. Лещинер Р. Е., Юрченко В. П., Подзем. газификация углей, 1957, № 1, 88—89

Краткий обзор имеющейся в СССР научно-технич. литературы по подземной газификации. Отмечается необходимость увеличения выпуска научно-популярных и спец. работ, а также капитальной монографии в этой области. Указывается на необходимость ежемесячного издания бюллетеня «Подземная газификация углей».

Д. Цикарев

5852. Днепровский буроугольный бассейн — крупная сырьевая база для строительства станций подземной газификации. Королев И. В., Подземная газификация углей, 1957, № 1, 80—87

Рассмотрены геологич. строение Днепровского буроугольного бассейна, гидрогеологич. условия залегания месторождений, характеристика углей и дано обоснование народнохозяйственной целесообразности разработки месторождений методом подземной газификации. Представлен перечень первоочередных месторождений и участков, рекомендуемых для строительства станций подземной газификации с общей годовой выработкой газа ~ 45 млрд *м³*.

Д. Цикарев

5853. Основные технико-экономические показатели новых станций «Подземгаз». Лещинский Б. Ф., Маркман Л. М., «Подземная газификация углей, 1957, № 1, 68—72

Представлены сырьевая база, технологич. схемы и основные технико-экономич. показатели проектируемых станций «Подземгаз»: Северо-Тульской, Грызловской (Сталинградской), Южно-Абинской, Сталинской и Южно-Кузбасской. Общая годовая выработка перечисленных станций 19,6 млрд *нм³* товарного газа. Себестоимость (в пересчете на уголь) от 27,5 до 65,8 — для Мосбасса и 33,0—39,3 руб за 1 *т* — для Кузбасса. Общие капиталовложения составят 1030,4 млн. руб.

Д. Цикарев

5854. Подземная газификация углей и задачи автоматизации и контроля. Фарберов И. Л. В сб.:

Сессия АН СССР по научн. пробл. автоматиз. произ-ва. Комплексн. автоматиз. произв. процессов. М., АН СССР, 1957, 231—239

Краткий обзор успехов подземной газификации углей (ПГУ) в СССР и перечень задач по автоматизации подготовительных работ и технологич. процесса ПГУ. М. Робин

5855. **К вопросу о методике расчета потерь дутья, угля и газа в процессе подземной газификации (В порядке обсуждения). Нусинов Г. О.,** Подземн. газификация углей, 1957, № 1, 22—28

5856. **Первый опыт бесшахтной подземной переработки горючих сланцев. Питин Р. Н., Спориус А. Э., Фарберов И. Л.,** Тр. Ин-та горючих ископаемых. АН СССР, 1957, 7, 44—60

На опытной установке для подземной газификации эстонского сланца было пробурено 56 скважин, из них 19 рабочих (дутьевых и газоотводящих) диам. 270 *мм*, на расстоянии ~ 2 *м* друг от друга; скважинами была оконтурена площадь ~ 50 $м^2$ с запасом сланца ~ 200 *т*; глубина залегания сланца с прослойками известняка ~ 10 *м*. Холодные испытания показали, что средний коэф. проницаемости промышленной пачки сланца 9,0—26,9 дарси, что указывает на наличие в ней трещиноватости; а также возможность, с целью уменьшения утечек газа, работать при избыточном давлении на дутьевых и при разрежении на газоотводящих скважинах. При горячих испытаниях разработан метод создания начального очага горения и показана возможность его продвижения в сланцевом целике и поддержания процесса продолжительное время (опыты до 4 суток). При прекращении подачи воздушного дутья наблюдалось выделение газа и смолы; теплотворность этого газа колебалась в пределах 1900—4900 *ккал/м³*. Сделан вывод о принципиальной возможности процесса подземной газификации пластов сланца. В. Кельцев

5857. **О технических требованиях, предъявляемых к дорожной смоле. Маллисон** (Betrachtung zu den Beschaffenheitsvorschriften für Straßenteer. Mallison H.), Strasse und Verkehr, 1957, 43, № 5, 216—219 (нем.)

5858. **Катионообменная смола из индийского угля. Почхаи** (Cation exchanger from Indian coal. Pochhaii L.), Sci. and Culture, 1954, 20, № 4, 194—195 (англ.)

Для получения смолы к углю крупностью 30—50 меш с содержанием 4,5% влаги, 30,0% летучих в-в и 15,5% золы добавили олеум с содержанием 40% SO_3 в таком кол-ве, чтобы на 1 ч. угля приходилось 3—4 ч. SO_3, и через ночь нагревали на масляной бане при 180° в течение 5 час. Остывшую смесь промывали водой до удаления ионов SO_4 и сушили в вакуум-эксикаторе. Обменная емкость H-формы полученной смолы определяли многократным промыванием насыщ. р-ром NaCl и 1 н. $CaCl_2$ до полного вымывания к-ты с последующим титрованием последней. Обменная емкость была соответственно 2,2 и 2,4 *м экв.* на 1 *г*. Г. Стельмах

5859. **Составы для покрытия кровли на основе буроугольных смол. Гундерман** (Dachanstrichmittel auf der Grundlage von Braunkohlenteerölen. Gundermann E.), Chem. Technik, 1955, 7, № 1, 20—26 (нем.)

5860. **Определение активности сероочистной массы. Свифт** (Determination of oxide activity. Swift S. V.), Gas J., 1955, 281, № 4783, 318—319 (англ.)

Описывается методика определения активности очистной массы, применяемой для очистки газа от H_2S. См. также РЖХим, 1956, 51910. В. Кельцев

5861. **Характеристики горения и теплоизлучения пламени нефти и коксового газа. Тринг** (The combustion and radiation characteristics of oil and coke-oven gas jet flames. Thring M. W.), J. W. Scotland Iron and Steel Inst., 1953—1954, 61, 165, 182 (англ.)

5862. **Плоские диффузионные пламена в ограниченном пространстве. Кунуги, Дзинно, Фурумия, Морита, Накано** (燃燒室内の平らたい擴散焔について. 功刀雅長, 神野博, 希留宮晃, 守田研吾, 中野勝嗣), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1956, 35, № 346, 85—90 (японск.; рез. англ.)

Исследовались плоские диффузионные пламена, образующиеся при горении городского газа и воздуха, подаваемых отдельными струями вверх из прямоугольных отверстий в ограниченное пространство камеры горения. Найдены зависимости: 1) скорости горения от соотношений газа и воздуха; 2) конц-ии компонентов в различных сечениях пламени от расстояния до выходного отверстия; в ряде случаев в средней (по времени) пробе найдены водород и кислород. И. Рафалькес

5863. **Использование тепла (при каталитическом дожигании дымовых газов). Рафф** (Catalytic heat recovery use grows. Ruff R. J.), Gas. Age, 1955, 116, № 5, 36—39, 77—78 (англ.)

Приводится 8 схем различного назначения и пример расчета. Ю. Коган

5864. **Замечания к исследованиям по горению. Ямадзаки** (燃焼の研究についての見聞, 山崎毅六), 化學工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1955, 8, № 9, 358—364 (японск.)

5865. **Использование ионного обмена для быстрого определения содержания серы и хлора в угле. Гао Дэ-мин** (用離子交換劑同時快速測定, 煤中硫及氯含量. 高德明); 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 10, 512—514 (кит.)

После обработки пробы топлива по методу Эшке содержащиеся в нем S и Cl полностью переходят в растворимые в воде соли. Полученный после выщелачивания сплава водой р-р проходит катионитовый обменный аппарат. При этом образуются соляная и серная к-ты. Титрованием определяют общее кол-во к-т. В качестве ионита применяется смола Amberlite IR-120 (H). Далее в титрованный р-р добавляют реактив $Hg(OH)CN$; в результате р-ции его с NaCl в р-ре образуется соответствующее содержанию Cl кол-во щелочи. Р-р титруют стандартным р-ром к-ты и находят содержание Cl. Из общего кол-ва к-т и кол-ва Cl вычисляют содержание S. А. Зоннтаг

5866. **Окисление органических соединений (Сообщение 9). Определение активного кислорода в твердом топливе. Рафиков С. Р., Сибирякова Н. Я. (Сообщение 10). О механизме процессов самоокисления и самовозгорания углей. Рафиков С. Р.,** Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1956, № 9, 13—22; 75—91

9. Показана непригодность йодометрич. определения активного O в углях, вследствие различной адсорбционной способности углей по отношению к йоду. Предложен метод определения перекисных соединений в углях, основанный на колич. взаимодействии перекисей с гидрохиноном (I) с образованием хинона, количественно определяемым йодометрически. Адсорбированный, но не связанный химически O, не определяется предложенным методом. Метод проверен на нескольких окисленных и неокисленных образцах бурых и каменных углей.

10. Давая критич. обзор имеющихся теоретич. представлений о механизме самоокисления и самовозгорания углей (У), автор наиболее обоснованным считает трактовку этого механизма с позиции перекисной теории Баха — Энглера и цепной теории Н. Н. Семенова с учетом специфич. особенностей микроструктуры У

с высокоразвитой внутренней поверхностью. Образование перекисных соединений при самоокислении У констатировано с помощью хингидронного метода. Одновременно с образованием перекисей идет их распад с возрастающей при повышении т-ры скоростью. Основными мероприятиями по борьбе с самоокислением и самовозгоранием У в штабелях являются изоляция У (гудроном, глиной и т. п.) от действия воздуха, улучшение теплоотвода (укладка на холодный грунт, орошение водой). Библ. 35 назв. Сообщение 8 см. РЖХим, 1955, 45991. Н. Гаврилов

5867. Точное определение теплотворности твердых топлив. Ли Ён Пхун (고체. 연료의 발열량의 정확한 측정법 리 용 풍), 과학과 기술(화학편), Квахак ка кисуль (хвахакпхён), 1956, № 11, 50—57 (кор.)

Обзор. Описан прибор системы Крекера, методика определения и расчета теплотворности твердых топлив. Ю. Ермаков

5868. Определение истинной органической массы прибалтийского горючего сланца-кукерсита. Раудсепп Х. Т. В сб.: Вопр. техн. и экон. пром. полукоксования горючих сланцев. Л., Гостоптехиздат, 1957, 27—34

Установлено, что стандартный метод вычисления содержания органич. массы (ОМ) по золе и минер. CO_2 непригоден, так как дает сильно заниженные результаты с величиной ошибки до 8%. Предложенный автором метод расчета ОМ в сланце по золе, минер. CO_2 и сульфатам золы дает результаты, совпадающие с другими точными методами. А. Шахов

5869. Изучение горения топлива в калориметрической бомбе по изменению давления. I. Паттерсон, Парр-Бемэн (The combustion of fuel in the bomb calorimeter as indicated by changes in the pressure system. I. Patterson W. S., Parr-Burman H. B. A.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 5, 239—243 (англ.)

Исследован процесс горения различных топлив в калориметрич. бомбе по изменению давления, фиксируемого с помощью емкостного датчика и осциллографа в виде непрерывной фотозаписи кривой давление — время. Показано, что характер изменения давления и его величина зависят от вида топлива (дизельное топливо, угли, кокс), степени углефикации и т-ры коксования в случае углей и кокса. Отмечено влияние стенок тигля, в который загружалось топливо, на величину максим. давления и характер кривой. Рекомендовано загружать топливо не в тигель, а на подвешенную крышку его. А. Цикарев

5870 К. Вопросы экономической эффективности обогащения энергетических углей. Шишов А. Н. М., Углетехиздат, 1957, 104 стр., илл., 3 р. 10 к.

5871 К. Исследование по брикетированию бурых углей. Лурье Л. А., Бойцова Г. Ф., Равич Б. М. М., Углетехиздат, 1957, 144 стр., илл., 5 р. 25 к.

5872 К. Новые способы газификации топлива кислородом. Илек Яромир. Перев. с чешск. М., Гостоптехиздат, 1957, 363 стр., илл., 19 р. 10 к.

5873 К. Подземная газификация углей в СССР и за рубежом. Бакулев Г. Д. М., Углетехиздат, 1957, 66 стр., илл., 2 р. 15 к.

5874 К. К вопросу о развитии подземной газификации углей. (Материалы дискуссии). Афендиков Н. Н., Буялов С. И. М., АН СССР, 1957, 38 стр.

5875 К. Экономический анализ подземной газификации углей. Бакулев Г. Д., М., АН СССР, 1957, 134 стр., илл., 7 р. 30 к.

5876 Д. Химический состав подсмольной воды термического разложения прибалтийского сланца и методы ее промышленной переработки и очистки. Иванов Б. И. Автореф. дисс. докт. техн. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1957

5877 Д. Исследование процесса взаимодействия водяного пара с углеродом топлива. Бойков В. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, М., 1957

5878 П. Способ и устройство для сепарации конденсирующихся из газа паров (Procédé et dispositif pour la séparation de vapeurs condensables à partir de gaz) [Ruhrgas A.-G.]. Франц. пат. 1111451, 27.02.56

Предложен способ удаления конденсирующихся примесей из горючих газов (коксового природного), подлежащих передаче на большие расстояния, путем ступенчатого сжатия газа при охлаждении ниже давления в сети с последующим расширением с произв-вом работы. Из сборного коллектора газ поступает в несколько параллельных 2-ступенчатых компрессоров, проходя после каждой ступени сжатия охлаждаемый водой холодильник и сепаратор, где освобождается от образовавшегося конденсата. Затем газ подается в детандер, где за счет расширения его получают желаемое понижение т-ры вплоть до точки замерзания конденсата. Конденсат отделяется фильтром с насадкой из пористых материалов. Детандер соединен с моторгенератором, работающим либо как двигатель, либо как динамо-машина. Ю. Скорецкий

5879 П. Способ очистки каменноугольной смолы. Шмаленбах, Пуммер, Гедде (Verfahren zur Reinigung von Steinkohlenteer. Schmalenbach Adolf, Pummer Herbert, Gödde Franz) [Heinrich Koppers Ges. mit beschränkter Haftung. Ges. für Teerverwertung mit beschränkter Haftung.]. Пат. ФРГ 953804, 6,12.56

Перед непрерывным фракционированием смола, нагретая до легко подвижного состояния, подвергается обработке электрич. током высокого напряжения, после чего в смолоотделителе из смоловодной эмульсии отделяется водн. р-р NH_4Cl. Пример. Смола с содержанием 5,6% воды обезвоживается под давл. 9,1 *ат* при 121° до содержания воды 1,6—1,9%. Затем для лучшего обессоливания добавляется 1,25 $м^3$ воды на каждые 10 *т/час*, причем содержание воды в смоле повышается до 13,5%. Водн. смола обрабатывается электрич. током 910 *в* 12 *а* и после прохода через водоотделитель под давл. 8,37 *атм* при 114° обезвоживается до 0,96%. Время пребывания смолы в отделителе под давлением сокращается по сравнению с обычной обработкой до 2,5 часов. Н. Гаврилов

5880 П. Получение кокса из флотационных остатков (Process for the production of coke from flotation sludge) [Koppers Ges., H.]. Англ. пат. 726301, 16.03.55

Флотационные остатки после обогащения антрацита сушат до остаточного содержания влаги < 15% и смешивают с углеродистым топливом, содержащим большое кол-во летучих и не плавящимся при т-ре коксования; содержание топлива в смеси может доходить до 20%. Спрессованную смесь коксуют при 800° и получают легко сгорающий кокс. Рекомендуется применение штыба бурого угля с размером зерна ~ 3 мм, однако его можно заменить мелко раздробленным высушенным торфом или древесными отходами. М. Пасманик

5881 П. Способ выделения *п*-этилфенола из фенолов различных смол, в частности из буроугольных фенолов. Прейсс (Verfahren zur Abscheidung und Gewinnung von *p*-Äthylphenol aus Teerphenolen, insbesondere Braunkohlenteerphenolen. Preiss Siegfried) Пат. ГДР 10818, 1.12.55

Способ выделения *n*-этиленфенола (I) из соответствующих фенольных фракций (Ф) смол, в особенности буроугольных, заключается в обработке Ф при 70—110° безводн. щавелевой к-той (II). При этом I выделяется в виде кислого эфира II, через последующее омыление которого водой при нормальной т-ре или при нагревании получается чистый I. II может быть регенерирована из водн. р-ра после омыления. Пример: 100 *кг* ксиленольной Ф с т. кип. 216—218° обрабатывают при 103—105° безводн. II при интенсивном перемешивании в течение 6 час. Получающийся кислый щавелевокислый эфир I кристаллизуется при охлаждении и продолжающемся перемешивании и отделяется центрифугированием. Продукт промывают C_6H_6 и нагревают на водяной бане с 320 *л* воды. Всплывшее масло I отделяют, промывают водой и кристаллизуют при охлаждении, выход 35 *мг*, т. пл. 44°. Повторной перекристаллизацией из 18 *кг* чистого C_6H_6 или 150 *кг* бензина с т. кип. 90—150° получают 33 *кг* чистого I с теоретич. т. пл. 46°. Очистку I можно проводить перегонкой.
Н. Гаврилов

5882 П. **Непрерывный способ получения дегтя из сланца в псевдоожиженном состоянии. Барр** (Kontinuerligt förfarande för utvinning av olja ur skiffer i fluidiserat tillstand. Barr F. T.) [Standard Oil Development Co.]. Швед. пат. 149636, 19.04.55

Мелко измельченный сланец в псевдоожиженном (П) состоянии, обеспечиваемом подачей газа, смешивают с окисляющим газом, полученную смесь вводят в нижнюю зону реактора, в которой сгорает горючая часть П сланца, за счет чего т-ра повышается до 425—540°. Газ и конденсируемые продукты отводят непрывно из верхней части реактора, а П остаток сланца непрерывно выводят из нижней части реактора. К. Герцфельд

5883 П. **Очистка коксового газа. Голмар** (Coke oven gas purification. Gollmar Herbert A.) [Koppers Co., Inc.]. Канадск. пат. 517179, 4.10.55

Очистку коксового газа от H_2S производят абсорбцией р-ром 4—6% K_2CO_3 и 10—15% $KHCO_3$ с общей щелочностью 10—15% в пересчете на K_2CO_3. Абсорбируется >80% H_2S. Щел. р-р регенерируется пропусканием колошникового газа, содержащего 10—15% CO_2, и возвращается снова в цикл. А. Зоннтаг

5884 П. **Усовершенствованный метод очистки смолистых газов** (Perfectionnements apportés aux procédés pour purifier des gaz goudronneux) [Dr. C. Otto and Co., G. m. b. H., Do-We Niederschachtofen Gesellsehaft m. b. H. M. Walter Fuchs]. Франц. пат. 110975, 1.02.56

Метод очистки газов, получающихся напр., при полукоксовании или газификации битуминозных углей от смолистых в-в (СВ), обычно удаляемых охлаждением и (или) промывкой, состоит в том, что газ, содержащий СВ в виде пара или тумана, контактируют с катализаторами (К), состоящими из нескольких неметаллич. в-в, напр., смеси кокса и монтмориллонита, способствующими разложению СВ уже при относительно низких т-рах. Неразложившиеся высококипящие СВ, находящиеся в термически обработанном газе, разлагаются пропусканием над сильно активными металлич. К на легкие углеводороды с низкими т-рами кипения. Применяемый К из неметаллич. компонентов или активный металич. К можно вводить в тонко распыленном состоянии в очищаемый и затем механич. отделять от него. Подлежащий очистке газ можно пропускать также и через неподвижный или турбулентный слой К. Г. Марголина

См. также: Горение газа 4879. Сточные воды газовых з-дов 5128, 5129, 5131

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ И РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редакторы *И. М. Руденская, М. О. Хайкин*

5885. **Новые направления нефтепереработки в Англии. Ломакс** (New refining trends in the United Kingdom. Lomax E. Lawson), World Petrol., 1956, 27, № 8, 134, 136, 138, 140 (англ.)

Программа строительства новых установок и реконструкции старых на нефтеперерабатывающих з-дах.
Н. Кельцев

5886. **Химия в современной нефтяной промышленности. Эглов** (Die Chemie in der modernen Ölindustrie. Egloff Gustav), Erdöl und Kohle, 1955, 8, № 4, 236—243 (нем.)

Приводятся описание технологич. схемы, р-ций и режима платформинга и юнифайнинга. Дается характеристика продуктов, получаемых из различного сырья.
Б. Энглин

5887. **К вопросу о разнообразии состава нефтей отдельных свит продуктивной толщи Апшеронского полуострова. Ашумов Г. Г.** Элми эсэрлэр. Азэрб. унив., Уч. зап. Азерб. ун-та, 1957, № 2, 67—78 (рез. азерб.)

На основании изучения 50 индивидуальных нефтей указанного района автор утверждает, что нефти различных свит отличаются глубиной природного процесса каталитич. обработки первичной нефти алюмосиликатными породами, протекавшего в условиях больших давлений, относительно низких т-р на протяжении геологич. истории контакта между нефтью и алюмосиликатами. Различия, наблюдаемые между нефтями, обусловлены степенью каталитич. активности алюмосиликатов, давлением и др. факторами в каждой свите, а не природой исходного органич. в-ва.
Г. Марголина

5888. **Общая характеристика нефтей Избербаша. Гецеу В. В.** В сб.: Геол. и геохимия, 1 (7), Л., Гостоптехиздат, 1957, 192—197

Эти нефти в большинстве относятся к типу легких, уд. веса их при 20° колеблются от 0,8331 до 0,8466, $n^{20}D$ 1,4715—1,4748, динамич. вязкость 6—10 *спуаз* при 20°, т-ра застывания от +4 до +12°, содержание твердых парафинов 10—11% (без деструкции), силикагелевых смол 4,4—6,3%, асфальтенов 0,3—0,6%, содержание серы не превышает 0,23%, кислотность 0,08—0,25 *мг* КОН на 1 *г*. Суммарный выход бензино-лигроиновой фракции (до 200°) 25—30%. Г. Марголина

5889. **О люминесценции нефти и ее компонентов. Альперович Л. И.,** Уч. зап. Тадж. ун-та, 1957, 10, 138—143

Были получены сходные со спектрами других нефтей, содержащих смолы, спектры люминесценции образца сырой таджикской нефти и двух ее фракций 350—400° и 400—450°, а также спектры трех различных видов смол, экстрагированных бензолом, CCl_4 и ацетоном. В спектре нефти и смол имеются характерные максимумы ($\lambda = 610$ *мμ*, 540 *мμ*), которые могут служить для установления наличия смол в масляных фракциях. Люминесценция последних обусловлена присутствием ароматич. и сернистых соединений. Парафино-нафтеновая часть практически не люминесцирует. Г. Марголина

5890. **Спектрально-люминесцентный анализ нефтей Дагестана. Амирханов Х. И., Шанин Л. Л., Баширов Р. И.** Азэрб. ССР элмлэр акад. Мэ'рузэлэр, Докл. АН АзССР, 1954, 10, № 11, 752—758 (рез. азерб.)

5891. **Соотношение между групповым углеродным составом, вязкостно-весовой константой и интерцептом рефракции для вязких нефтяных фракций.**

Курц, Кинг, Стаут, Партикян, Скрабек (Relationship between carbon-type composition, viscosity-gravity constant, and refractivity intercept of viscous fractions of petroleum. Kurtz Stewart S. Jr., King Richard W., Stout William J., Partikian Dorothy G., Skrabek E. A.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 12, 1928—1936 (англ.)

Разработана треугольная диаграмма для определения в вязких нефтяных фракциях содержания аромати. атомов С, содержания нафтеновых атомов С и кол-ва парафиновых атомов С по значениям вязкостно-весовой константы и интерцепта рефракции, которые рассчитывают по кинематич. вязкости, уд. весу и показателю преломления. Показано применение диаграммы для исследования изменения состава фракции при гидрогенизации и селективной очистке. А. Равикович

5892. **Синтез, свойства и идентификация сернистых соединений нефти. (Тема 48-ая Американского нефтяного института). Болл, Бордуэлл, Смит, Уоддингтон, Сейфрид** (API research project 48 — Synthesis, properties, and identification of sulfur compounds in petroleum. Ball J. S., Bordwell F. G., Smith H. M., Waddington G., Seyfried W. D.), Proc. Amer. Petrol. Inst., 1954, Sec. 6, **34**, 106—147 (англ.)

5893. **Широкий ассортимент продукции нефтеперерабатывающего завода. Рисен** (Custom refining is Cosden's speciality. Resen Larry), Oil and Gas J., 1957, **55**, № 8, 101—105 (англ.)

Cosden Petroleum. Corp. в Зап. Техасе имеет установки перегонки, термич. крекинга Даббса, каталитич. крекинга, платформинга, рексформинга, юнифайнинга, алкилирования, полимеризации, Юдекс. Перерабатывая 4500 *м*³ в сутки нефти, з-д выпускает 14 сортов бензинов. Фракционирование сырья платформинга, рексформинга и алкилирования дает высокооктановые топлива, не содержащие пентана, и позволяет использовать в качестве сырья максим. кол-во газового бензина. Приведены схема и баланс переработки. С. Розеноер

5894. **Из опыта Куйбышевского нефтеперерабатывающего завода. Афонин А. А., Кантерман Л. Б.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 7, 63—65

Экспериментально-конструкторской группой по автоматизации усовершенствованы потенциометры ЭПП-09, для которых сконструирована масляная ванна, куда помещают контактирующие части реохорда и переключателя для защиты от окисления; регуляторы 24-МС-610 для автоматич. поддерживания уровня в колоннах; для предупреждения закоксовывания печей крекинг-установок в случае срывов горячих сырьевых насосов введена автоматич. блокировка и т. д. Г. Марголина

5895. **Хранение нефтепродуктов без потерь от испарения. Киндерман, Луте** (Mineralölspeicherung ohne Abdampfverluste. Kinderman Gerhard C., Luthe A.), Erdöl und Kohle, 1957, **10**, № 6, 382—385 (нем.)

Одним из наиболее эффективных способов борьбы с потерями нефтепродуктов от испарения при хранении является применение плавающих крыш. Однако затруднение в этих системах представляет собой уплотнение зазора между крышей и стенами резервуара. Описана новая конструкция затвора и дан эскиз. Для уменьшения испаряемости нефтепродуктов при хранении рекомендовано покрытие зеркала их пористыми материалами. И. Большов

5896. **Результаты смешения нефти и легких продуктов в трубопроводе. Янг, Каллахан** (What happens when you mix crude oil and light ends in pipeline? Young Ray J., Callahan Sterling A.), Oil and Gas J., 1957, **55**, № 7, 157—159 (англ.)

Приведены данные лабор. работ по определению физ. свойств смесей нефти с легкими продуктами в виде грификов для определения объема, упругости паров, уд. веса и вязкости смесей нефти, бензина и бутана в зависимости от содержания компонентов в смеси. Представленные эксперим. данные дают возможность удовлетворительно рассчитать потери напора в трубопроводах для транспорта смеси продуктов, подтвержденные эксплуатационными испытаниями. С. Розеноер

5897. **Современные тенденции в переработке нефти. Кавасэ** (最近の石油精製の動向. 川瀬義和), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 3, 19—30 (японск.)

Обзор. Библ. 37 назв. И. Р.

5898. **Перспективы нефтяной промышленности — процессы переработки с применением водорода. Дейвидсон** (The petroleum industry's future hydrogen processing. Davidson Robert L.), Petrol. Process., 1956, **11**, № 11, 115—138 (англ.)

Дан перечень установок нефтепереработки с применением H_2 в США и Канаде с указанием фирм, местонахождения, производительности и других данных. Библ. 88 назв. Ю. Коган

5899. **Установки для крекинга с платиновым катализатором. Хориэ** (プラットフオーミング装置について. 掘江不器雄), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind, (Tokyo), 1955, **6**, № 7, 591—594 (японск.)

Популярная статья. А. Н.

5900. **Каталитическая конверсия ароматических углеводородов. Такэгами** (芳香族炭化水素の接触的變換反應. 武上善信), コールタール, Кору тару, Coal Tar, 1955, **7**, № 11, 9—13 (японск.).

Приведены результаты экспериментов автора и других исследователей.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 22, 17399c. М. Пасманик

5901. **История каталитического крекинга в нефтяной промышленности. Удри, Жозеф** (Historique du cracking catalytique dans l'industrie du pétrole. 18 avril 1956. Houdry E., Joseph A.), Bull. Assoc. franc. techniciens pétrole, 1956, № 117, 177—217 (франц.; англ.)

Доклад во французском Обществе технологов нефтяников по истории развития каталитич. крекинга Гудри. Е. Покровская

5902. **Каталитический крекинг с максимальным выходом бензина. Дэйвидсон, Шут, Сикор** (Operate your cat cracker for maximum yeld of catalytic naphta. Davidson R. C., Shute R. S., Secor R. B.), Oil and Cas J., 1956, **54**, № 57, 81—85 (англ.)

На опытной установке проведено сравнение синтетич. и природного (фильтрола) катализаторов (К) в процессе непрерывного каталитич. крекинга при т-ре ~ 500° тяжелого нефтяного сырья (отгоняется 50% до 350°; и 80% до 420°) с рециклом газойля. Установлено, что при равной общей конверсии и равном конечном октановом числе продукта синтетич. К обеспечивает бóльший выход бензина за счет меньшего выхода углеводородов C_3 и C_4. При подаче на крекинг всего продукта прямой гонки может быть получен выход бензина 85% с конечным октановым числом 92,2 для природного и 9,4 для синтетич. К при октановом числе бензина реформинга 85. Приводится сравнение экономики процесса на разных типах К. Н. Кельцев

5903. **Определение ароматизирующей активности катализаторов каталитического реформинга. Сулимов А. Д., Агафонов А. В., Орочко Д. И.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 5, 14—

Метод определения относительной активности ароматизирующего алюмомолибденового катализатора (К) по отношению фиктивных времен реагирования двух К при одном и том же выходе целевого продукта дает

возможность более полно определить активность испытуемого К в сравнении со стандартным. Для этого необходимо иметь кинетич. кривые выхода ароматич. углеводорода на стандартном К и определять активность испытуемого К на «восходящем» участке кинетич. кривой в заданных условиях. Численное значение относительной активности испытуемого К равно отношению фиктивных времен реагирования, обратных объемным скоростям, при одинаковом выходе ароматич. углеводорода. Ароматизирующую активность алюмомолибденового К рекомендуется определять в следующих условиях: давл. 20 *ати*, мол. отношение H_2 к сырью 3 : 1, длительность рабочего цикла 6 час., объемная скорость подачи сырья 0,75 час.$^{-1}$, т-ра 480, 500, 520°, сырье — гептаметилциклогексановая фракция из восточных нефтей (ромашкинской или туймазинской). Г. Марголина

5904. **Изомеризация *н*-пентанов и *н*-гексанов. Грейн, Одзава, Уэррелл** (Isomerization adds to your. Grane H. R., Ozawa J. K., Worrell G. R.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 20, 132—136 (англ.)

Описан процесс Пентафайнинг (П)-каталитич. изомеризация нефтяной фракции 25—80°, содержащей в основном C_5 и C_6. П проводится на комбинированном катализаторе, состоящем из Pt, SiO_2, Al_2O_3. За один цикл *н*-пентан, изомеризуясь, дает 58,9 вес.% изопентана, *н*-гексан — 67,3% изогексана. Октановое число фракции C_6 при этом повышается с 46,8 до 70,4 и с 59,8 до 73,3. П позволяет получать на нефтеперерабатывающих з-дах высокооктановые компоненты топлив с хорошими антидетонационными свойствами. Г. Марголина

5905. **Процесс «Удекс». Ватанабэ** （UDEXプロセスについて．渡邊伊三郎），**化學工業,** Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 7, 599—601 (японск.)

Популярная статья. А. Н.

5906. **Установка для платформинга газового бензина. Кокс, Килгор** (Natural gasoline plant platformer. Cox R. F., Killgore R. H.), Petrol. Process., 1956, 11, № 11, 102—107 (англ.)

На з-де Дубач (Техас, США) по проекту UOP была пущена первая платформинг-установка для переработки 318 *м*³ в сутки сырья с получением бензина, характеризующегося октановым числом по исследовательскому методу 95 (с добавкой тетраэтилсвинца 0,8 *мл/л*). Описывается схема установки, приводятся данные ее работы, качество сырья и получаемых продуктов, температурные режимы и другие показатели. Ю. Коган

5907. **Основное назначение гидрогенизационной опытной установки. Манн, Бойнтон, Соуби** (General purpose hydrogenation pilot plant. Manne R. S., Boynton H. G., Souby A. M.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 4, 640—645 (англ.)

Подробное описание технологич. схемы и работы гидрогенизационной опытной установки фирмы Humble Oiland Ref. Co. с переработкой 80—480 *л/сутки* жидкого сырья; условия работы могут варьировать в пределах: давление до 55 *ат*, т-ра до 450°, объемная скорость 0,5—4, циркуляция газа 0—1000 *м*³ на 1 *м*³ сырья. Используется чистый H_2 или остаточный газ риформинга с 80—90% H_2. Получаемые продукты разгоняются на двух колоннах: I, работающей при атмосферном давлении и т-ре 300—340°, и II — для вакуумной разгонки при 3 *мм* р. ст. и т-ре 30—340°. Приведены результаты гидрогенизации с молибдатом Co на Al_2O_3 газойля, сырой нефти, нефтяных остатков, нефтяного битума. Содержание S в газойле (вес. %) снижалось с 2,1 до 0,18, сырой нефти с 2,04 до 0,12, нефтяных остатках атмосферной перегонки с 2,65 до 0,42 и вакуумной перегонки с 3,86 до 1,95, битуме с 2,95 до 1,20. В случае газойля активность катализатора не снижалась и регенерация его отпадает. При работе с сырой нефтью и нефтяными остатками регенерация необходима после 20 час. работы. Срок службы катализатора достигает 3000 час., а при работе с битумом 500 час. В. Кельцев

5908. **Улучшение качества пентановой фракции методом каталитической дегидрогенизации. Шалит, Керш, Бригс, Меркер** (Upgrading pentanes with catalytic dehydrogenation. Shalit Harold, Kirsch F. W., Briggs W. S., Maerker J. B.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 5, 183—185 (англ.)

Путем каталитич. дегидрогенизации над Cr_2O_3-Al_2O_3-катализатором Гудри октановое число (ОЧ) фракции C_5 может быть повышено с 92,3 до 99 (по исследовательскому методу) при выходе 97%. В качестве сырья на опытной установке исследовались смеси *н*- и изопентанов с большим содержанием последних. Термич. дегидрогенизация также дает возможность повышать ОЧ пентановых смесей, однако при этом получаются более низкие выходы. Изомеризация смесей пентанов позволяет получать с хорошими выходами продукт, равноценный по ОЧ изопентану, но этот процесс менее гибок по сравнению с каталитич. дегидрогенизацией и более ограничен в отношении выбора сырья. Целесообразно сочетание процессов дегидрогенизации и изомеризации; при этом из смеси 61% *н*-пентана и 39% изопентана с ОЧ 75 получается продукт с ОЧ 99 (без тетраэтилсвинца) с выходом 95%. И. Рожков

5909. **Дегидрирование пентана. Шалит, Керш, Бригс, Меркер** (Pentane dehydrogenation. Shalit H., Kirsch F. W., Briggs W. S., Maerker J. B.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 20, 150, 153—154 (англ.)

См. предыдущий реф. Г. М.

5910. **Газобензиновая установка. Бэрд** (The gas plant... another «largest of its kind». Baird H. A.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 21, 176—177 (англ.)

Установка для переработки парогазовых потоков с шести секций нефтеперерабатывающего з-да состоит из трех секций: абсорбции и дистилляции, гидроочистки (от серы) и переработки. Мощность (по сырью) 2,6 млн. *м*³ газа в сутки. Конечными продуктами являются пропан-пропиленовая, бутан-бутиленовая фракции, бензин, газ и H_2S. Приведены схема и описание процесса. И. Большов

5911. **Влияние давления на вязкость крекинг-остатков. Геллер З. И.,** Энерг. бюл., 1957, № 8, 25—26

Влияние давления на вязкость крекинг-остатков (КО) изучалось на вискозиметре высокого давления ВВД-1. Две серии опытов (в интервале давлений 1—20 *ата* и т-ре 104—151° и 1—150 *ата* и 175°) показали, что при обычно применяемых в топках паровых котлов давлениях (15—20 *ата*) вязкость КО увеличивается на 2,5—3,5% по сравнению с вязкостью при атмосферном давлении; температурный коэф. вязкости КО повышается с увеличением давления. А. Н.

5912. **Крекинг нефтяного сырья для удовлетворения пиковых нагрузок в потреблении газа — на примере коксогазового завода Берлин — Мариендорф. Бауш** (Ölspaltung zur Spitzengaserzeugung am Beispiel der Gaskokerei Berlin — Mariendorf. Bausch H.), Neue DELIWA-Z., 1956, № 5, 142—149; Gaswärme, 1956, 5, № 5, 174—178 (нем.)

Крекинг нефтяного сырья на з-де фирмы Демаг позволяет получать газ, который по теплоте сгорания и другим свойствам близко подходит к обычному бытовому газу. Установка рассчитана на произ-во 100 000 *м*³ крекинг-газа в сутки и состоит из двух генераторов. Мазут или смесь его с крекинг-остатками, смешанная с паром, подается в камеру крекинга, необходимое для процесса тепло вводится в период сжи-

гания в генераторе крекинг-смолы на подогретом воздухе. Получаемый газ проходит холодильники, электрофильтр, конечный холодильник, используемый как нафталиновый промыватель. Теплота сгорания газа составляет 4200 *ккал/нм*³; он содержит $> 50\%$ H_2 и $< 6\%$ CO_2. Т. Мухина

5913. Опыты стабилизации дорожных смол битумом. Бояновский, Статечна (Prace nad stabilizacją smół drogowych asfaltem. Bojanowski Józef, Stateczna Maria), Koks, smoła, gaz, 1957, 2, № 1, 29—30 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Дан анализ состояния произ-ва стабилизированных смол в ПНР и указаны затруднения, связанные с недостатком применяемых для этой цели битумов. Указаны способ получения нового вида битума при очистке машинных масел и его свойства, в частности сцепляемость с каменным материалом и дорожной смолой. И. Руденская

5914. Применение реакции Густавсона — Фриделя — Крафтса для получения смазочных масел из экстрактов. Радзевенчук И. Ф., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 6, 966—971

Изучалась р-ция алкилирования экстрактов автолов хлорированным парафином в присутствии $AlCl_3$. Алкилированные экстракты могут быть переработаны в смазочные масла, индекс вязкости которых может достигать 101. В случае высоковязких экстрактов целесообразно алкилировать не сам экстракт, а его отгон с паром. Г. Марголина

5915. Разогревание жидких топлив. Ларсен (Du rechauffage des combustibles liquides. Larsen J.), Chauffage mazoute, 1956, № 1, 35—40 (франц.)

Кратко сообщается о способах разогрева топлив в емкостях, при прокачке, в трубопроводах и при подаче в форсунки. В. Щекин

5916. Регулирование дыма. Мартин (Low-cost, practical smoke control. Martin Herschel), Oil and Gas J., 1957, 55, № 8, 116, 118 (англ.)

Описано устройство бездымного факела, применяемое на нефтезаводах Petroleum Co, в восточных штатах Америки. Бездымное сгорание углеводородов, поступающих на факел при срабатывании предохранительных клапанов на установках, достигается впрыском воды под давл. 4,2 *ати* в пламя факела. С. Розеноер

5917. Значение и преимущества предварительного подогрева воздуха при сжигании углеводородных топлив. Медичи (Importanza e vantaggi del preriscaldamento dell'aria comburente per una buona combustione degli idrocarburi. Medici Mario), Calore, 1956, 26, № 12, 534—537 (итал.)

Дается подсчет получаемой при предварительном подогреве воздуха экономии топлива и отмечается необходимость учета содержания S в топливе для регулировки режима работы подогревателя. В. Щекин

5918. Отложения на поверхностях нагрева котлов, работающих на мазуте. Джэклин, Андерсон, Томпсон (Fireside deposits in oil-fired boilers. Jacklin Clarence, Anderson Donald R., Thompson Harris), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 10, 1931—1934 (англ.)

Изучен состав золы различных остаточных котельных топлив; приведены максим. кол-ва элементов, считая на окислы. Поверхность нагрева котла разбита на 5 зон (радиантная и конвекционная секция, пароперегреватель, экономайзер и воздухоподогреватель), дана их термич. характеристика и приведены кривые состава отложений в этих зонах (средние данные из нескольких сотен анализов). В зоне с высокой т-рой в отложениях содержится главным образом V_2O_5 (30—40%), в зонах с низкой т-рой — в основном сульфаты Fe. Обсуждается механизм образования отложений в указанных зонах. Р. Липштейн

5919. Химическая обработка нефтяных продуктов. Мюллер (Die chemische Behandlung und Fertigung der Erdölprodukte. Ein Beitrag zur Erdölraffination. Müller Gerhard), Lab.— Praxis, 1957, 9, № 4, 41—42 (нем.)

Рассмотрены различные методы очистки и хим. обработки нефтяных фракций: обработка H_2SO_4 для удаления смолистых в-в, удаление S-соединений процессами окисления (обработка $CuCl_2$, гипохлоритом, плумбитным р-ром), экстракцией щелочью с добавкой промоторов (соли изомасляной к-ты, алкилфенолы, метанол, нафтеновые к-ты, таннин). В. Кельцев

5920. Установка по гидрообессериванию в Стэнлоу (Англия). Секьюлєе (World's first hydrodesulfurizer. Sekules Walter), Petrol. Engr, 1956, 28, № 11, C17—C18 (англ.)

Жидкое высокосернистое сырье в распыленном виде подается на слой стационарного Co-Mo-катализатора (на Al_2O_3) с объемной скоростью 1,27—1,59, при т-ре 540°, давл. 56 *ати* и низком коэф. рециркуляции H_2. Для отвода тепла из реактора используется перерабатываемое сырье, вводящееся в кол-ве 20%. Производительность установки 0,75—1 *т* в сутки. Попутно получается бензин с о. ч. ~ 100 (5%) и H_2S, что улучшает на 15—20% экономичность процесса, по сравнению с парофазной гидрогенизацией. Степень обессеривания 85—90%. А. Некрасов

5921. Успехи в области обессеривания нефтяных фракций. Хара (石油脱硫法の發達. 原伸宜), 化学工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 5, 19—26 (японск.)

Обзор. Библ. 21 назв.

5922. Обессеривание и очистка лигроинов металлическим натрием. Вандербилт (Desulfurization and refining of naphthas by metallic sodium. Vanderbilt B. M.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 4, 696—703 (англ.)

Изложены результаты лабор. исследования процесса обессеривания лигроинов (Л) при помощи металлич. Na. Исследовался жидкофазный процесс (ЖП) при суспендировании Na в обрабатываемом Л и парофазный процесс при контактировании паров Л с Na, нанесенном на твердом носителе. Приведена методика работы и характеристика получаемых продуктов. В. Кельцев

5923. Вопросы экстракционной очистки моторных масел. I. Основы крезольной очистки. Ньюл, Вамош, Закар (Az oldószeres motorolajfinomítás időszerű kérdesei. I. (Krezolos finomítási módok). Nyul Gyula, Vámos Endre, Zakar Pál), Magyar kémik. lapja, 1955, 10, № 12, 366—369 (венг.)

При очистке крезолом (I) с 5% воды масло требуемой вязкости получается с выходом 53% при 50—40° (головная и донная соответственно) и соотношении масло : р-ритель 1 : 3,4. При работе с безводн. I достаточна т-ра 29—25° (соотношение 1 : 1,5; выход 44%). Аналогичные данные получены с I с влажностью ~1%. С безводн. I и при вводе снизу колонны 8% воды выход 59% при 22—21° и соотношении 1 : 3,3. Таким образом, если важно максим. использование оборудования, выгоднее работать с I с влажностью до 1%, если желательно получить максим. выход масла — с вводом воды снизу колонки. При работе с безводн. I путем добавки к экстракту 3% воды и выдержке 24 часа при 20° можно получить 9% вторичного продукта (более низкого качества), добавлением 5% воды — 32% продукта очень низкого качества. Г. Юдкович

5924. Пути улучшения фильтруемости после контактной очистки при получении авиационного масла

МК-22. **Кулиев А. М., Кулиев Р. Ш., Дрейзина М. М., Мехтиев М. З., Гусейнов Ф. И., Чикарёва Н. И., Санамова Р. А., Кеворкова И. С.** В сб.: Вопр. исслед. нефтей и нефтепродуктов, разработки процессов переработки нефти и обслед. заводск. установок. Вып. I. Баку, 1957, 69—72

Установлено, что основной причиной, вызывающей нарушение фильтруемости, является характер сульфокислот, образующихся в процессе сернокислотной очистки. Фильтруемость может быть восстановлена за счет мероприятий, способствующих разрушению сульфокислот. Разработан метод оценки скорости фильтрации по времени фильтрации 500 *мл* продукта в строго определенных условиях. Г. Марголина

5925. **Получение низкозастывающих масел с помощью мочевины. Хоппе, Франц** (Low pour oils made by urea process. Hoppe A., Franz H.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 5, 221—224 (англ.)

Описание промышленной установки в Гайде (Германия), на которой с помощью мочевины депарафинируются веретенные дистилляты. 100 объемн. ч. исходного дистиллята и 100 ч. хлористого метилена смешиваются со 100 ч. водн. р-ра мочевины, т-ра поддерживается около 40°. Образование аддукта мочевины происходит очень быстро, выход рафината 75%, т-ра застывания масла снижается с +14° до —24°. Дана схема установки. Г. Марголина

5926. **Схема однократного фильтр-прессования в парафиновом производстве. Колдовкин А. Я., Бодан А. И.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 7, 31—39

Внедрение процесса однократной фильтрации позволит увеличить производительность существующих установок на 30—40% при снижении себестоимости парафина, примерно, на 20%. Г. Марголина

5927. **Исследования по разделению и характеристике асфальтовых нефтепродуктов. Фукс, Неттесхейм** (Untersuchungen über Zerlegung und Kennzeichnung asphaltartiger Erdölprodukte. Fuchs Walter, Nettesheim Gottfried). Erdöl und Kohle, 1957, 10, № 1, 15—20 (нем.)

Два остаточных асфальтовых битума различного происхождения (Б) и битум, полученный окислением (ОБ), хроматографировали на силикагеле с зернением 0,3—0,4 *мм* в р-ре монохлорбензола (МХБ). Десорбцию проводили последовательно *н*-гексаном, гексан-бензольной смесью, бензолом, смесью бензола с метилэтилкетоном (МЭК) 1 : 1, МЭК, МХБ и метанолом. Для полученного элюата определяли элементарный состав, мол. вес (по Расту), $n^{20}D$, исследовали процесс плавления, снимали УФ- и ИК-спектры. Важнейшие классы, входящие в получаемые фракции: бесцветные алкилнафтены, бензольные, нафталиновые, фенантреновые и более высококонденсированные ароматич. углеводороды (АУ); ароматич. кетоны, а также, вероятно, ароматич. кетоны с мостиком О или S, Оба Б имеют лишь очень небольшую разницу в содержании АУ и асфальта, в то время как в ОБ содержание АУ очень низко, а хрупких асфальтенов почти вдвое выше, чем в Б. Таким образом АУ можно рассматривать как исходный материал для образования асфальтенов при окислении. Б. Энглин

5928. **Исследования битумов в Национальном бюро стандартов США. Снок** (Asphalt research at the National Bureau of Standards. Snoke H. R.), ASTM Bull., 1957, № 220, 41—43 (англ.)

Установлено, что устойчивость битумных кровельных материалов к атмосферным влияниям растет с увеличением толщины покрытия и конц-ии минер. наполнителя, но главным образом зависит от природы битума. Для выявления механизма процесса разложения битума и создания основ для правильной оценки его как кровельного материала разработан хроматографич. метод разделения битума на компоненты и определения продуктов его разложения. Сконструированный прибор для фото-окисления битума позволяет определять скорость его разложения в зависимости от длины волны светового луча, толщины битумной пленки, т-ры и конц-ии кислорода. Э. Левина

5929. **Применение надьлендьельского битума. Закар** (A nagylengyeli bilumen felhasználása. Zakar Pál), Műszaki élet, 1956, 11, № 7, 21—23 (венг.)

5930. **Водорастворимые продукты разложения битума. Шрисхейм, Гринфельд** (Water-soluble degradation products of asphalt. Schriesheim Alan, Greenfeld Sidney H.), ASTM Bull., 1957, № 220, 43—47 (англ.)

Исследованы продукты разложения (ПП) пленки продутого кровельного битума толщиной 0,6 *м*, подвергнутой ускоренному старению под действием света в присутствии воздуха в течение 550—850 час. В результате изучения УФ- и ИК-спектров поглощения и пропускания света, а также качеств. проб на органич. соединения установлено наличие в полученных ПП ~2,4 карбоксильных групп в молекуле, присутствие фенолов, замещенных в пара-положении и полиоксифенолов, тиокетонов или меркаптанов, аминов, аминокислот и в-ва способного конденсироваться в присутствии H_3PO_4 с образованием фурфурольного кольца. Э. Левина

5931. **Влияние каучука на хрупкость и вязкость битуминозных материалов. Мейсон, Троуэр, Смит** (The influence of rubber on the brittleness and viscosity of bituminous materials. Mason P., Thrower E. N., Smith L. M.), J. Appl. chem., 1957, 7, № 8, 451—459 (англ.)

Показано, что добавка 5% каучука увеличивает вязкость битумов с пенетрацией 60 и 40 соответственно с $3{,}1 \times 10^6$ до 25×10^6 и с 9,4 до 167 *пуаз* при 25°. Предел прочности на растяжение песчаного асфальта при 0° повышается при добавке 5% каучука с 44 *кг/см²* до 67 *кг/см²* и с 53 *кг/см²* до 80 *кг/см²*; битумные материалы становятся более стойкими к деформации и менее хрупкими при низких т-рах. Влияние каучука на вязкость и хрупкость битумов объясняется, во всяком случае частично, мол. дисперсией каучука в битуме. Г. Марголина

5932. **Практическое применение битумов в нефтяной промышленности. Уилдон** (Practical applications of bitumen in the oil industry. Wheeldon K. A.), Inst. Petrol. Rev., 1957, 11, № 128, 220—224 (англ.)

Описано применение битумов на нефтеперерабатывающих з-дах для термоизоляции, изоляции зданий, строительства дорог и устройства оснований резервуаров. И. Руденская

5933. **Увеличение производства природного газа за 10 лет на 800%. Гофредо** (Natural gas up nearly 800 per cent in 10 years. Goffredo Lorenzo), Oil and Gas J., 1955, 54, № 5, 102—105 (англ.)

Приведены данные по росту добычи природного газа в Италии, его транспорту и использованию. Н. Кельцев

5934. **Научные данные по сепарации нефти и газа. Уэрли, Лоренс** (Oil and gas separation in a science. Worley M. Steve, Laurence Lawton L.), J. Petrol. Technol., 1957, 9, № 4, 11—16 (англ.)

Рассмотрены методы механич. разделения газа и жидкости: сепарация частиц с различным уд. весом (вертикальные, горизонтальные и сферич. сепараторы), центробежные сепараторы (циклоны), ударные сепараторы (вентиляторного и насадочного типа). Рассмотрены факторы, влияющие на эффективность сепарации: размер частиц жидкости, содержание

жидкости в газе, скорость газа, плотность жидкости и газа, давление и т-ра, поверхностное натяжение, вязкость. С. Розеноер

5935. **Разделение природного газа и жидких углеводородов. Обзор методов и экономики. Кемпбелл** (A summary of process and economic factors separation of natural gas and hydrocarbon liquids. Campbell John M.), Canad. Oil and Gas Inds., 1954, 7, № 11, 39—45 (англ.)

5936. **Исследование процесса обезвоживания природного газа с использованием условий естественного охлаждения газа в трубопроводах. Одельский Э. Х.**, Тр. Ин-та энергетики АН БССР, 1955, № 2, 96—107

Естественное охлаждение газа в трубопроводах происходит в зависимости от часовой производительности, диаметра газопровода, коэф. теплопередачи и других факторов. Выведена кривая, показывающая изменение давления по трассе. На основе этих данных определяется расстояние в *км* от компрессорной, где возможно выпадение гидратов (напр. $CH_4 \cdot 7H_2O$) по ф-ле: $x/d = \varphi \cdot (\mathrm{Re}/\mathrm{Ki})$, где x — расстояние в *км*, $\varphi = 0{,}575 \times \lg[t_1 - t_{\text{гр}})/(t - t_{\text{р}})]$; Re и Ki — критерии Рейнольдса и Кирпичева. Изменение температуры и давления по трассе представлено на кривых, пересечение которых дает место началу образования гидратов. До точки пересечения происходит резкое охлаждение газа и выпадение влаги, что приводит к самоосушке его и уменьшает дополнительные затраты на обезвоживание в точках выпадения гидратов. В. З.

5937. **Природный и технический метан. Монти** (Metano naturale e metano tecnico. Monti Mario), Idrocarburi, 1956, 5, № 9, 13—16 (итал.)

5938. **Конверсия метана с водяным паром. Массимилла, Тревиссой** (Ancora sulla conversione del metano con vapor d'acqua. Massimilla L., Trevissoi C.), Metano, 1955, 9, № 8, 493—496 (итал.; рез. англ., нем., франц., исп.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 58492.

5939. **О качестве бензина в 1960 г. Мокси** (What will gasoline be like in 1960 ? Moxey J. G., Jr), Petrol. Refiner, 1956, 35, № 5, 230—234 (англ.)

Показано изменение октанового числа, упругости паров и других свойств бензина за период с 1946 г. по 1955 г. и дан прогноз до 1960 г. Н. Кельцев

5940. **Будущее синтетических жидких и газообразных топлив. Батчелдер, Нелсон** (Future of synthetic liquid and gaseous fuels. Batchelder H. R., Nelson H. W.), Combustion, 1955, 27, № 5, 49—53 (англ.)

5941. **Исследования в области синтеза жидких топлив в Китае. Лоу Нань-чуань** (Research on the synthesis of liquid fuels in China. Lou Nan-ch'uan.), Chem. Age India, 1957, 8, № 2, 145—149 (англ.)

Исследования в области синтеза жидких топлив из CO и H_2 начались в Китае в 1950 г. Приводятся данные о работе опытной установки, перерабатывающей 500 $м^3$ газа в день на псевдоожиженном катализаторе, состоящем из сплавленного нитрида железа. Г. Марголина

5942. **Получение сырья для каталитического риформинга гидрогенизацией сланцевой смолы. Готтингам, Уайт, Фрост** (Hydrogenating shale oil to catalytic reforming stock. Gottingham P. L., White E. R., Frost C. M.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 4, 679—684 (англ.)

Описание лабор. процесса гидрогенизации колорадской сланцевой смолы при 210 *ат* и объемной скорости 1 с катализатором (К) — молибдатом кобальта. Состав бензина, полученного при 405—480°, примерно постоянен: 60% парафинов, 23% нафтенов, 15% ароматич. и 1—2% олефиновых углеводородов. При более высоких т-рах снижается содержание парафинов и нафтенов и повышается содержание ароматич. углеводородов (в опыте при 545° 37%). Качество бензина в процессе до 480° постоянно, октановое число (ОЧ) 47—50 (с 0,8 *мл/л* ТЭС 72—74), а при более высоких т-рах повышается (ОЧ, по исследовательскому методу в опытах при 545° достигает 79,0 и 92,4 с добавкой 0,8 *мл/л* ТЭС). Содержание S в исходном сырье 0,67, N 2,10 вес. %; содержание S в бензине во всем исследованном интервале т-р 0,01—0,02 вес.%, в то время как содержание N уменьшалось с 0,13 при т-ре опыта 405° до 0,01% при 480° и выше. При т-рах > 480° выход суммы жидких продуктов снижается (55 об.% при 543°) в результате крекинга до газа. Максим. выход бензина 65 об.% достигнут при 515°, при т-ре 543° он снижается до 49 об.%. В промышленных условиях рекомендуется получать бензин при 480°, так как при этом наблюдается наилучшее соотношение между выходом жидких продуктов и свойствами бензина, идущего в дальнейшем на реформинг. Рециркуляцией жидкого продукта достигнут выход углеводородов C_4—C_5 99%. Содержание S в бензине 0,06 вес. %, N 0,01 вес.%, нафтенов 22—23 об.%, т. е. в ~5 раз выше, чем в бензине термич. крекинга. Получаемый газ на 65% состоит из CH_4 и C_2H_6. Дана схема эксперим. установки. Н. Кельцев

5943. **Производство бензина из каменноугольной смолы. Клаф** (Gasoline production from coal tar oils Clough Harry), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 4, 673—678 (англ.)

Изложены результаты эксплуатации гидрогенизационного з-да в Биллингаме (Англия), перерабатывающего в авто- и авиабензины креозотную фракцию каменноугольной смолы, выкипающую в пределах 200—340°, имеющую средний мол. в. 160—170 и содержащую 8—8,5% H_2. Процесс ведется под давл. 250 *ат*, 385—420° в реакторах с внутренним диам. 1,2 *м*, высотой 15 *м*. В качестве катализаторов применялись: WS_2, Fe на активированном HF монтмориллоните, Ni на SiO_2 и Al_2O_3. Приводятся сравнительные данные работы на этих катализаторах. Выход бензина от сырья 107—123 вес. %, октановое число бензина 68—76 (моторный метод), добавка ТЭС повышает октановое число до 78—87,5. Приведена технологич. схема з-да. В. Кельцев

5944. **Термокаталитическая полимеризация смолы шахтных генераторов. Валлас** (Generaatorõli termopolümerisatsioon. Vallas K.), ENSV Teaduste Akad. toimetised. Tehn. ja füüs.— matem. teaduste seer., Изв. АН ЭстССР. Сер. техн. и физ.-матем. н., 1956, 5, № 4, 286—296 (эст.; рез. русск., англ.)

Приведены данные по каталитич. переработке смолы шахтных генераторов и туннельных печей на бензин, дизельное топливо и смазочные масла. При оптимальных условиях процесса выход смазочных масел достигает 60%. В 1-й стадии исходное сырье очищают от смолистых в-в, применяя $ZnCl_2$. Получены индустриальные смазочные масла и фракция, выкипающая до 325°, являющаяся исходным сырьем для 2-й стадии — полимеризации. Оптимальные условия 1-й стадии: т-ра 120°, продолжительность нагрева 10 час. Во 2-й стадии катализатором служит $AlCl_3$ или смесь $AlCl_3$ и $ZnCl_2$. При работе с 8% $AlCl_3$ оптимальными условиями являются: т-ра 100° и продолжительность 5—7 час.; при 5% $ZnCl_2$ и 5% $AlCl_3$ 120°, продолжительность нагрева 7 час. При работе со смесью $AlCl_3 + ZnCl_2$ происходит меньшее комплексообразование. При 2-ступенчатой каталитич. переработке генераторной смолы можно получить 25% дизельного топлива, 30% авиационного, 20% швейного и 8% цилиндрового масел. Остальная часть в основном со

держит кислородные соединения. В 1-й стадии процесса происходит удаление диолефинов, кислородных соединений и конденсированных ароматич. углеводородов, во 2-й стадии смазочное масло синтезируется путем полимеризации и алкилирования. Дизельное топливо не содержит непредельных и кислородных соединений. А. Н.

5945. **Применение присадок к тяжелым топливам.** **Карлс** (Pick the right additive to stretch your plants fuel-oil dollar today. Carls William H. Jr), Power, 1956, **100**, № 9, 108—109, 198, 200, 202, 204, 206, 208 (англ.)

Рассматривается возможность снижения осадкообразования, коррозии, нагарообразования, дымности выхлопа и др. при помощи присадок (дициклопентадиенилжелезо, окислы Al, Ca или Mg), добавляемых к тяжелым топливам. Приводится описание лабор. методов оценки эффективности действия присадок. А. Виппер

5946. **Осадкообразования в топливах для газотурбинных двигателей. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., Маринченко Н. И., Шагин В. М.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, №7, 57—63

Источниками образования осадков, нерастворимых в топливе, являются продукты взаимодействия активных сернистых и кислородных соединений с медью в окислительной среде; продукты глубоких окислительных превращений соединений, присутствующих в топливах и содержащих S, N и O; продукты глубокого окисления углеводородов в основном ненасыщ.; продукты глубокой полимеризации и конденсации ненасыщ. соединений, протекающих с обуглероживанием молекулы; различного рода минер. примеси и т. д. Предотвращение или ограничение доступа кислорода воздуха к топливу может снизить скорость образования и общее кол-во нерастворимых осадков. Г. Марголина

5947. **Сгорание в дизелях, некоторые перспективы. Брадбери** (Combustion in diesel engines: some further aspects. Bradbury C. H.), Techn. J. Brush Group, 1955, **3**, № 3, 2—6 (англ.)

Повышение расхода масла на смазку двигателя снижает расход топлива (Т). Анализ механич. потерь показывает, что это снижение расхода Т не может быть объяснено только уменьшением трения от улучшения смазывания. Автор приходит к выводу, что пленка масла, остающаяся на стенках цилиндра после такта впуска, каталитич. ускоряет сгорание Т и этим повышает коэф. полезного действия Т. А. Равикович

5948. **Рациональная классификация смазочных материалов. Томас** (Lubricant code ends confusion. Thomas D. P.), Steel, 1955, **136**, № 3, 78, 80 (англ.)

Автор предлагает подразделять смазочные материалы на группы: минер. масла, высоковязкие смазочные материалы, смазки для защиты механизмов; смазки, предупреждающие ржавление; смазочно-охлаждающие масла; масла для спец. целей; консистентные смазки, загущенные Ca- и Na-мылами; водонепроницаемые смазки и смазки для высоких давлений. Для каждой из указанных групп даются символ и краткая характеристика. Л. Андреев

5949. **Основы очистки смазочных масел. Часть I. Долл-Стейнберг** (Principles of refining lubricating oil. (Part I). Doll-Steinberg A.), Chem. and Process Engng, 1957, **38**, № 7, 291—294 (англ.)

Популярная статья. Г. Марголина

5950. **Температурная зависимость вязкости смазочных масел. Введение фундаментального вязкостно-температурного индекса (ФВТИ). Корнелиссен, Ватерман** (Temperature dependence of the viscosity of luquids, especially lubricating oils. Introduction of the fundamental viscosity temperature index F. V. T. I. Cornelissen J., Waterman H. I.), J. Inst. Petrol., 1956, **42**, № 386, 62—66 (англ.)

Измерения кинематич. вязкости 24 смазочных масел и 5 силиконовых жидкостей при 20, 40 и 70° показали, что вязкостно-температурная зависимость (ВТЗ) этих жидкостей хорошо согласуется с ф-лой авторов $\lg \nu = (A/T^x) + B$, где ν — кинематич. вязкость в *сст*, T — абс. т-ра в °K, A, B и x — константы. Для смазочных масел значения x колеблются в пределах 3—4; для расчетов может быть принято $x = 3{,}5$ для масел и $x = 1{,}0$ для силиконовых жидкостей. ВТЗ данной жидкости характеризуется значением фундаментального вязкостно-температурного индекса (ФВТИ) $= \lg(\nu_{20}/\nu_{70})\,(= A[(1/T_{20}^x) - (1/T_{70}^x)])$, который предлагается для оценки ВТЗ взамен других показателей, напр. индекса вязкости. А. Равикович

5951. **Окисление минеральных масел. I. Изучение старения не ингибированных трансформаторных масел. II. Старение ингибированных трансформаторных масел. Пёлль, Пасс, Шрам** (Die Oxydation von Mineralölen. I. Zur Kenntnis der Alterungseigenschaften von nicht inhibierten Transformatorenölen. II. Die Alterungseigenschaften von inhibierten Transformatorenölen. Pöll H., Pass F., Schram A.), Erdöl und Kohle, 1954, **7**, № 11, 717—720; № 12, 823—826 (нем.)

5952. **О явлениях старения моторных смазочных масел. Фрёйнд** (Über Alterungserscheinungen von Motorenschmierölen. Freund Michael), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 10, 712—718 (нем.)

Рассмотрены явления старения моторных смазочных масел и масляных добавок. Л. Андреев

5953. **Контроль отработанных масел химическими и физико-химическими методами. Хадфи** (Éaradt olajok ellenőrzése újabb kémiai és fizikai-kémiai modszerekkel. Hadfy Kovács Iván), Közlekedéstud. szemle, 1956, **6**, № 5, 174—177 (венг.)

Пра хроматографии отработанного масла на бумаге (капля масла наносится на фильтровальную бумагу) образуется ядро из более полярных соединений, образовавшихся в процессе работы. Измеряется поглощение света этим ядром на электрофотометре по силе проходящего через фотоэлемент тока. Между логарифмами числа Конрадсона и силы тока имеется линейная зависимость (дан пример калибровочной прямой). Хроматограммы отработанных масел с осадками дают представление о дисперсности осадка, о содержании воды и пр. Содержание в маслах Fe определяется колориметрически по окраске роданистого Fe, полученного растворением прокаленной золы в HCl-к-те. Г. Юдкович

5954. **Эволюция смазки. Бантё** (L'évolution de la lubrification. Bencteux Michel), Mach.— outil franç., 1956, **21**, № 113, 91, 93, 95 (франц.)

Описываются свойства MoS_2, метод и аппаратура для оценки его смазывающего действия. В. Щекин

5955. **Структура, состав и основные свойства консистентных смазок. Часть II. Мак-Гроган** (Lubricating grease; its structure, composition, basic properties. Part II. McGrogan John F.), Plant, 1956, **13**, № 4, 59—61 (англ.)

Обзор применения смазок различной консистенции и оценка основных свойств. Часть I см. РЖХим, 1957, 42226. Е. Покровский

5956. **Влияние физико-химических свойств смазочных масел на потери энергии в шестеренчатой передаче. Климов К. И., Виленкин А. В.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 7, 39—42

Для уменьшения вязкостных сопротивлений необходимо применять масла с минимально допустимым, с точки зрения износа, уровнем вязкости и возможно

более пологой кривой зависимости вязкости от т-ры. Закон изменения потерь энергии от вязкости масла является общим для различных шестеренчатых агрегатов. Г. Марголина

5957. **Смазки. Изучение ее действия при непрерывной деформации металла. Часть I. Батлер** (Lubrication. A study of its action in continuous metal deformation. Part I. Butler L. H.), Steel Process. Convers., 1957, 43, № 5, 269—275, 285 (англ.)

Рассматриваются механизм трения при деформации металла, типы применяемых смазок и предъявляемые к ним требования. Библ. 26 назв. М. Пасманик

5958. **Факторы, влияющие на трение и износ при твердых смазках. Питерсон, Джонсон** (Factors influencing friction and wear with solid lubricants. Peterson M. B., Johnson R. L.), Lubricat. Engng, 1955, 11, № 5, 325—330 (англ.)

Сообщаются результаты исследования смазочной эффективности ряда твердых материалов, преимущественно в виде порошков. При подборе твердых смазок критериями служат кристаллич. структура, низкое сопротивление срезу и сцепление со смазываемой поверхностью. А. Равикович

5959. **Факторы, влияющие на результаты испытания в камере влажности. Хартунг** (Factors influencing humidity cabinet tests results. Hartung H. A.), Lubricat Engng, 1955, 11, № 5, 332—335 (англ.)

Испытания на ржавление стальных образцов, покрытых защитными смазками, в обычной камере влажности (над водой) дают большое расхождение результатов в зависимости от местонахождения образца в камере и от условий внешней среды. Значительно лучшую сходимость результатов дает описываемая автором камера тумана (КТ). Исследовалось влияние вязкости масла, обработки поверхности стали и проч. на получаемые результаты. А. Равикович

5960. **Закалочные масла для больших закалочных установок. Шпонхёйер** (Härte- und Vergüteöle für Großhärteanlagen. Sponheuer Alfred), Erdöl und Kohle, 1956, 9, № 1, 30—34 (нем.)

Испытано воздействие различных закалочных ванн на физ. свойства кусков Cr—Mo-стали диам. 200 *мм*. В качестве охлаждающей среды применялись 5 различных масел, сильно различающиеся по вязкости, и для сравнения вода. Взаимосвязи между кривыми, полученными пробой на серебряный шарик и воздействием закалочных ванн, установить не удалось. Б. Энглин

5961. **Эмульсии в качестве огнестойких трансмиссионно-гидравлических жидкостей. Кокер, Франсис** (The place for emulsions as fire-resistant power transmission fluids. Coker G. T., Francis C. E.), Lubricat. Engng, 1956, 12, № 5, 323—326 (англ.)

В качестве таких жидкостей для отливочных машин, электросварочных автоматов и дверных печей разработаны дешёвые эмульсии типа вода в масле (~ 40% воды), смазывающая способность которых значительно выше, чем у применяемых эмульсий типа масло в воде, и которые могут использоваться в высоконагруженных узлах. Описываются свойства новых эмульсий. А. Равикович

5962. **Применение хроматографии для исследования высокомолекулярных фракций нефти. Меликадзе Л. Д., Элиава Т. А.**, Тр. Ин-та химии. АН ГрузССР, 1957, 13, 145—164

Обзор. Библ. 65 назв. Г. М.

5963. **Дорожные и лабораторные методы оценки антидетонационных свойств топлив. Вишневский** (Appréciation des qualités indétonantes des carburants en utilisation et au laboratore. Vichnievsky R.), J. Soc. ingrs automob., 1956, 29, № 5, 227—236 (франц.)

Рассматриваются основы методов, интерпретируются получаемые результаты и поясняется их практич. значение. В. Щенин

5964. **Об оценке антидетонационных свойств топлив выше 100 единиц. Мур** (What's all the controversy about antiknock scales over 100 ? Moore L. W.), Petrol. Refiner, 1956, 35, № 7, 162—165 (англ.)

Величина сортности топлива позволяет потребителю представить ту мощность, которую можно получить от двигателя на данном топливе, а производственнику — стоимость продукции. Приводится определение стоимости произ-ва бензинов с детонационной стойкостью > 100 ед. И. Рожков

5965. **Определение бензола в техническом бензине. Шедивец, Флек** (Stanovení benzenu v technických benzinech. Sedives Václav, Flek Jan), Pracovní lékař., 1957, 9, № 3, 190—195 (чешск.; рез. русск., англ.)

Предложено два метода определения бензола в технич. и моторном бензине, основанные на нитровании всего кол-ва ароматич. углеводородов, селективном окислении продуктов нитрования толуола и ксилола и экстрагировании неизмененного динитробензола пиридином из сильнощел. среды или бутаноном из нейтр. среды. В первом случае динитробензол определяют полярографически, во втором — фотометрически. Проверка методов дала хорошие результаты. А. Н.

5966. **Анализ выхлопных газов. Применение пятиокиси йода при исследовании работы бензиновых двигателей. Уэйчал** (Exhaust gas analysis. The application of an iodine pentoxide method in petrol engine research. Wachal A. L.), Automob. Engr, 1955, 45, № 7, 295—300 (англ.)

Для контроля состава топливно-воздушной смеси, поступающей в цилиндр двигателя внутреннего сгорания, по составу выхлопных газов (ВГ) с целью обеспечения наибольшей эффективности процесса сгорания, предлагается метод колич. окисления CO в CO_2 с последующим определением суммарного кол-ва CO_2 в окисленном ВГ по уменьшению объема газа после поглощения CO_2 30%-ным р-ром KOH. Окисление CO в CO_2 производится с помощью J_2O_5, растворенной в H_2SO_4 (1 ч. J_2O_5 + 12 ч. 10%-ной дымящей H_2SO_4) согласно ур-нию: $J_2O_5 + 5CO \rightarrow 5CO_2 + J_2$. По суммарному содержанию CO_2 в окисленном ВГ, пользуясь графиком, выражающим аналитич. зависимость между составом горючей смеси (отношение воздух : топливо) и содержанием CO_2 в сухом окисленном ВГ для углеводородных топлив с различным соотношением C и H, находят состав смеси, поступающей в цилиндр двигателя. Приведены данные, характеризующие достоинства метода и два аппаратурных варианта его применения. З. Векслер

5967. **Новый метод оценки противоизносных свойств масел на четырехшариковой машине трения. Климов К. И., Фомина А. М.**, Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1955, вып. 6, 3—7

Для оценки противоизносных свойств масел (ПСМ) при их испытании на четырехшариковой машине трения обычно пользуются зависимостью величины износа шаров от нагрузки P при одноминутных испытаниях. На основании исследования кинетики износа шаров и характера изменения при этом коэф. трения μ разработана новая методика обработки результатов опытов, позволяющая более правильно оценивать ПСМ. Образец масла испытывается на указанной машине по одноминутной методике при нескольких значениях P, из опыта определяется диаметр следа износа и зависимость μ от времени испытания. Полученные эксперим. данные используют для определения оценочных параметров: критич. нагрузки, вызывающей начало заедания шаров $P_{кр}$ (*кг/см*²), и зависимости средней скорости износа шаров $v_{ср}$ (*мм*³/*сек*)

при нагрузках больших $P_{кр}$ от P. Последняя зависимость имеет линейный характер и может быть выражена постоянными v_0 (средняя скорость износа шаров при $P_{кр}$) и K (тангенс угла наклона прямой $v_{ср} = f(P)$ к оси P). Воспроизводимость определения оценочных параметров: $P_{кр} \pm 6\%$, $v_0 \pm 16\%$ и $K \pm 19\%$.

В. Синицын

5968. **К вопросу о методах оценки эксплуатационных свойств моторных масел. Юрченко П. Ф.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 7, 49—55

Применяемые для отборочных испытаний масел одноцилиндровые двигатели (ИТ9-2, ИТ9-3 и др.) нуждаются в усовершенствовании и оснащении современными контрольными приборами. Однократные стендовые испытания на серийных двигателях не могут служить средством для надежной оценки эксплуатационных свойств масел; необходимо проводить длительные стендовые испытания на нескольких серийных полноразмерных двигателях по научно обоснованной методике. Предыдущее сообщение РЖХим, 1957, 58526.

Г. Марголина

5969. **К вопросу о методах оценки эксплуатационных свойств моторных масел. Данилов И. Н.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 7, 55—57

Указана необходимость организации выпуска специализированных одноцилиндрич. установок для определения противоизносных свойств моторных масел, их окисляемости, коррозийности, а также нагаро-, смоло- и лакообразования. Для тех же целей целесообразно создание отсеков (один-два цилиндра) полноразмерных двигателей. Отмечается необходимость в кратчайший срок создать установки, позволяющие надежно оценивать эксплуатационные качества не только моторных, но и других смазочных масел. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 58526.

Г. Марголина

5970. **Об определении температуры размягчения по Кремер — Сарнову. Шлоссер, Штапель** (Über die Bestimmung des Erweichungspunktes nach Kraemer — Sarnow. Schlosser F., Stapel S.), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1957, 8, № 5, 180—181 (нем.)

Отказ от применения метода Кремер — Сарнова (КС) при лабор. испытаниях битумов в пользу американского метода кольца и шара (КШ) и исключение этого метода из вновь выпускаемых в Германии норм испытаний битумов является необоснованным, поскольку за 25-летнее применение метода КС не обнаружено случаев отравления ртутью, а с другой стороны метод КШ требует в 7 раз большего кол-ва материала, чем метод КС и нуждается в предварительных разведочных опытах. Приведен новый вариант метода КС, представляющий преимущества перед методом КШ.

Н. Гаврилов

5971. **График время — температура для определения срока складского хранения котельного топлива. Милсом, Рескорла** (Time — temperature chart. Milsom Daniel, Rescorla A. R.), Petrol. Process., 1957, 12, № 2, 94—98 (англ.)

Эксперим. установлено, что зависимость между логарифмом времени хранения, достаточного для достижения содержания смол в топливе 2 *мг* на 100 *мл*, и величиной, обратной т-ре хранения (выраженной в ° Рэнкина), имеет линейный характер. На основании этих данных предложен простой метод определения срока хранения топлива путем проведения краткосрочного лабор. определния времени смолообразования (до предельного содержания 2 *мг* на 100 *мл*) при повышенной т-ре (до 100°). По полученной величине проводится графоаналитич. расчет времени, потребного для достижения аналогичного предельного содержания смол в температурных условиях складского хранения. Применимость метода подтверждается опытными данными.

И. Большов

5972 К. **Топливо и смазочные материалы для лесотранспортных машин. Крашенинников Е. М.,** Петрозаводск., Госиздат, КарАССР, 1957, 87 стр., илл., 1 р. 70 к.

5973 К. **Исследования в области переработки тяжелых нефтяных остатков и химического использования ее продуктов. Нагиев М. Ф.,** Баку, АН АзербССР, 1957, 347 стр., илл., 19 р. 70 к.

5974 П. **Конверсия углеводородов для получения непредельных и бензина с применением инертной насадки. Джаниг, Браун** (Conversion of hydrocarbons for the production of unsaturates and gasoline with the use of inert solids. Jahnig Charles E., Brown James W.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2.731.508, 17.01.56

При двухступенчатом процессе конверсии нефтяных остатков (НО), содержащих компоненты, которые при обычных давлениях не испаряются без разложения, в первой ступени НО в турбулентном потоке пропускают через зону р-ции вместе с нагретой инертной насадкой (ИН), в результате чего т-ра НО повышается до $\geqslant 650°$. В качестве ИН можно применять частицы кокса, образующегося в процессе, или другие твердые тела: каменноугольный кокс, кремнезем, отработанный катализатор крекинга, песок и т. п. с размером частиц 35—100 меш. Скорость потока 3—30 *м/сек*, продолжительность контакта 0,1—10 сек. выбирается с таким расчетом, чтобы в продуктах содержалась требуемая доля низкомолекулярных олефиновых углеводородов, в том числе C_2H_4; конц-ия ИН в НО 8—300 *г* на 1 *л*, давление 1—7 *ати* (лучше 0,7—3,5 *ати*). К продуктам р-ции добавляют второй поток НО в таком соотношении, чтобы понизить т-ру до 510—650° и прекратить крекинг низкомолекулярных олефиновых углеводородов; одновременно происходит крекинг второго потока сырья до углеводородов, соответствующих по выкипаемости бензину. Т-ру поддерживают в заданном интервале вводом дополнительного кол-ва ИН. Продукты р-ции отделяют от ИН, которую подогревают и по крайней мере частично возвращают в обе ступени. По качеству НО в отдельных ступенях могут быть различны: во второй — менее термостойкие, чем в первой.

Н. Кельцев

5975 П. **Процесс термического крекинга углеводородов. Бьютер, Голдтуэйт** (Hydrocarbon conversion process. Beuther Harold, Goldthwait Richard G.), [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2.766.177, 9.10.56

Высококипящие углеводороды (ВУ), содержащие асфальтовые в-ва, контактируют с фракцией газообразных углеводоров (ГУ) C_1—C_4 при 16—79° (38—60°) и давл. 10,5—28 *ати*, достаточном для предотвращения испарения ГУ C_3—C_4. Отношение контактируемых объемов сжиженных ГУ C_1—C_4 к ВУ составляет 1 : 1 — 4 : 1. Из смеси ВУ и ГУ испаряют ГУ C_1—C_2 и отделяют осадившуюся смесь асфальта (СА) и ГУ C_3—C_4 от смеси деасфальтированных ВУ и ГУ C_3—C_4. Эту смесь крекируют при 524—593° (554—577°) и давл. 14—141 (70—105) *ати* для получения бензина, углеводородов, тяжелее бензина, и ГУ. После крекирования давление снижают до 10,5—28 *ати* и прекращают р-цию крекинга подкачкой охлаждающего нефтепродукта. СА крекируют отдельно при 454—538° (496—510°) и давл. 10,5—70 (14—28) *ати* для получения жидких углеводородов и ГУ. После крекирования СА давление снижают до величины, равной давлению после крекирования смеси деасфальтированных ВУ, и таким же путем прекращают р-цию крекирования. Оба

потока продуктов крекирования объединяют, охлаждают и фракционируют с выделением ГУ C_1—C_4, которые рециркулируют для контактирования с ВУ. Присутствие в крекируемых продуктах ГУ C_3—C_4 и раздельное крекирование снижают коксообразование и вышают выход бензина и его октановое число. А. Р.

5976 П. Охлаждение крекинг-газов водой и удаление из них смолы. Килпатрик (Water quench and tar remover for cracked gases. Kilpatrick Myron O.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США. 2747680. 29.05.56

Для охлаждения крекинг-газа (КГ) и удаления из него смолы КГ, имеющий т-ру 259—537°, проходит вверх через зону охлаждения (ЗО), контактируясь с водой в нижней части ЗО. В верхней части ЗО КГ контактируется с ароматич. маслом (напр., антраценовым маслом и др.). Охлажд. до 10—93° и очищ. КГ выводят из верхней части, а из нижней части ЗО жидкую смесь. Последняя расслаивается, образуя масляный, водяной и смоляной слои. Водяной слой и (частично) масляный слой циркулируют через ЗО. Смоляной слой выводят из системы. Аппарат (А) для охлаждения КГ и удаления из него смолы имеет ввод для КГ в нижней части и устройство (У) для вывода КГ из верхней части, разбрызгиватель для воды в средней части и масла в верхней части, У для вывода жидкости из нижней части, емкость для расслоения, связанную с У для вывода жидкости, У для раздельного возвращения масла и воды в А, У для удаления смолы из емкости для расслоения. В верхней части А расположены тарелки для обеспечения контакта между газом и жидкостью. Разделение воды, масла и смолы расслоением производится в горизонтальной емкости, имеющей с одного конца ввод для жидкости. В верхней части емкости расположен сборник жидкости (масла), имеющий две боковые стенки, дно и У для удаления жидкости из сборника. Одна боковая стенка соединена с верхней частью емкости и дном сборника, другая боковая стенка прикреплена к дну сборника и ее врехний край не доходит до верха емкости. В дне имеются У для вывода смолы и выводы жидкости (воды), отделенные одно от другого вертикальной перегородкой, соединенной с дном во избежание попадания смолы в У для вывода жидкости. Дан чертеж аппарата. М. Павловский

5977 П. Гидроформинг (Hydroforming) [Esso Research a. Engineering Co., Standard Oil Development Co.] Англ. пат. 737907, 5.10.55

Лигроин прямой гонки с преобладающим содержанием нафтеновых углеводородов контактируют в реакторе при повышенных т-ре и давлении с H_2 и псевдоожиженным слоем катализатора (К). Продукты удаляют из пространства над слоем К, который выводят из реактора, регенерируют окислением в зоне регенерации, и затем возвращают в реактор. Процесс отличается дополнительным вводом в реактор 0,3—6,0 мол.% (на лигроин) O_2 или пара. В качестве К рекомендуется MoO_2 на активированной Al_2O_3, которая может содержать $\leqslant 5$ вес.% SiO_2. В качестве носителя может применяться Zn-шпинель, а в К можно добавлять HF. Пар или O_2 вводят в нижнюю часть реактора с H_2-содержащим газом в кол-ве 0,5—1,0 мол.%. Ввод можно производить с регенерированным К вместе или без рециркулирующего H_2, через катализаторопровод из регенератора. Н. Кельцев

5978 П. Процесс гидроформинга бензина (Verfahren zur Hydroformierung von Rohbenzin) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 949587, 20.09.56

Гидроформинг бензина проводят в присутствии H_2 в аппаратуре, включающей реактор (Р) и регенератор (РГ) катализатора. В Р процесс ведут в псевдоожиженном слое частиц катализатора (ЧК) размером, преимущественно, 40—150 μ. ЧК из Р подают в РГ, где смешивают в псевдоожиженном слое с мелкими зернами (З) монель металла, нержавеющей стали, муллита, Fe, Cu, Al_2O_3 и (или) TiO_2, размер 400—600 μ преимущественно. Через слой ЧК и З в РГ пропускают O_2-содержащий газ для обжига ЧК и выделяющееся при этом тепло обогревает смесь ЧК и З до 590—635°. Смесь регенерированных ЧК и З из РГ поступает в нагреватель, куда также идут ЧК из Р, последние нагреваются смешением с ЧК и З из РГ; затем ЧК отделяют от З струей газа, выносящей вверх ЧК, и направляют обратно в Р, а З в РГ. Как катализатор можно применять окиси металлов VI группы на Al_2O_3. В нагревателе могут быть вес. отношения З : ЧК = 1—6, ЧК из РГ : ЧК из Р = 1—6. Условия процесса в Р: катализатор 10% MoO_3 на Al_2O_3, т-ра 480—510°, давл. 12—18 *кГ/см²*, вес. отношение ЧК : сырье 0,8—1,5, 535—891 *нм³* циркулирующего газа (с 60—70% H_2) на 1 м³ сырья; в РГ: т-ра 590—635°, давл. 12—18 *кГ/см²*, продолжительность пребывания ЧК 5—15 мин., состав З: муллит, Al_2O_3 или TiO_2, вес. отношение З : ЧК = 3—5; в нагревателе т-ра 590—635°, давл. 12—18 *кГ/см²*, вес. отношение З : ЧК из Р = 1—2. А. Р.

5979 П. Процесс алкилирования углеводородов. Дей (Process for the alkylation of alkylateable hydrocarbons. Day Roland B.), [Universal Oil Products Co.] Канад. пат. 509.784, 1.02.55

В процессе алкилирования парафиновых углеводородов олефинами в зоне р-ции (ЗР), содержащей жидкий комплекс (К) AlX_3— углеводород (X — галоид), К образуется в ЗР при взаимодействии части указанных углеводородов с AlX_3. Реакционная масса удаляется из ЗР и К отделяется от углеводородных продуктов алкилирования. Основная часть выделенного К возвращается в ЗР. Р-р свежего AlX_3 в несущей жидкости (напр., в парафиновом углеводороде), не реагирующей в основном с AlX_3, вводится в ЗР в таком кол-ве, чтобы во время р-ции алкилирования в К содержалось 60—85 вес.% AlX_3. Если процесс алкилирования осуществляется при 10—80°, то при понижении активности К, находящегося в ЗР, добавляют свежий $AlCl_3$ в кол-ве, достаточном для непрерывного произ-ва алкилата, который содержит $\geqslant$ 80 об.% парафинов C_6 (главным образом 2,3-диметилбутан). М. Павловский

5980 П. Печь для конверсии нефтяных газов. Тарудзаки, Фукусима (石油系統の變成ガス發生炉. 樽崎升, 副島秀雄), Японск. пат. 734, 6.02.56

Предложена вертикальная печь для конверсии нефтяных газов и легких нефтепродуктов, имеющая цилиндрич. реакционную камеру, в которой установлены полки с катализатором. Окружающее камеру кольцевое пространство разбито вертикальными перегородками на 8 отсеков; в 4 из них (через один) сверху подается сырье и воздух, предварительно подогревающийся в камере, расположенной в нижней части печи. Смесь сырья с воздухом идет по отсеку сверху вниз. В нижнюю часть каждого из этих отсеков подается пар, после чего смесь попадает снизу в реакционную камеру, проходя через катализатор. Полученный газ выходит из верхней части реакционной камеры, проходит по остальным 4-м отсекам сверху вниз и попадает в канал, соединяющий эти отсеки и окружающий камеру для нагрева воздуха. Из канала газ направляется в котел-утилизатор. Печь работает под небольшим вакуумом. Ю. Ермаков

5981 П. Трубчатая печь для нагрева жидкостей (Tubular furnaces for heating fluids) [Universal Oil Products Co.]. Англ. пат. 728266, 13.04.55

Печь для нагрева нефтяных фракций (напр., лигроина) для процесса каталитич. реформинга их в высокооктановый продукт в трех реакторах имеет прямоугольное сечение и разделена в плане одной продольной и одной поперечной перегородками, не доходя-

щими до верха печи на три зоны: одну большую и две меньших. В нижней части печи вдоль обеих сторон продольной перегородки имеется ряд горелок, направляющих факелы пламени на эту перегородку. По боковым стенкам каждой зоны размещены радиантные секции труб и в сводовой части печи, над перегородками — конвекционная секция труб. Т-ра в каждой зоне горения регулируется горелками, поток дымовых газов — шиберами, установленными в сводовой части печи на выводах дымовых газов. В печи может одновременно нагреваться три отдельных потока продуктов: исходный продукт проходит последовательно конвекционную секцию труб и радиантную секцию в большой зоне и поступает в 1-й реактор; частично превращенный продукт проходит для подогрева радиантную секцию труб одной из меньших зон и поступает во 2-й реактор; продукт после прохождения 2-го реактора поступает для подогрева в радиантную секцию труб второй меньшей зоны и затем в 3-й реактор. Печь может иметь и больше, чем три отдельных зоны горения при наличии дополнительных перегородок. Приведена схема. В. Кельцев

5982 П. Производство горючего газа из жидких топлив. Тоцек, Линдер (Method for the production of fuel gas from liquid fuels. Totzek Friedrich, Linder Willy) [Koppers Co., Inc.]. Пат. США. 2.734.811, 14.02.56

Изложен непрерывный процесс получения горючих газов (Г) с высокой калорийностью, практически не содержащих N_2, путем конверсии жидких топлив (ЖТ) водяным паром (ВП). Процесс ведут в системе из двух регенераторов подогрева (РП), снабженных камерами сгорания, и регенератора тепла р-ции (РТ). ВП сначала поступает в 1-й горячий РП, нагревается и переходит в РТ, где в ток пара впрыскивается под давлением ЖТ и протекает р-ция. Продукты р-ции проходят 2-й РП, где отдают тепло. Остывший 1-й РП далее подогревается подачей снизу воздуха и подачей ЖТ в камеру сгорания, газы горения проходят РТ и 2-й РП. Затем цикл повторяют в обратном направлении. Для получения водяного Г в РТ поддерживают т-ру 1250 и 1050° при получении городского Г с калорийностью 4000 *ккал/м³*. Система может работать на газообразном топливе. Пример. Остаточный Г нефтепереработки состава C_1—C_4 с калорийностью 17 800 *ккал/нм³* подвергнут р-ции с 1,5 *м³* 95%-ного O_2 и 1,05 *кг* ВП на каждый *нм³* исходного Г. Получено на каждый *нм³* исходного Г 5,75 *нм³* Г состава (в %): CO_2 — 4,2; CO — 36,7; H_2 — 56,9; N_2 — 1,3 и остальных Г < 1. Даны схема и описание регенераторов. М. Э.

5983 П. Аппарат для получения газа из нефтепродуктов. Котака, Като (油ガス發生裝置. 小高榮, 藤加郁夫), Японск. пат. 9332, 21.12.55

Предложен аппарат для получения газа из тяжелого малоценного нефтяного сырья. Последнее распыляется форсункой в верхней части цилиндрич.-конич. камеры из огнеупорного материала; воздух подается по каналу, окружающему форсунку, а пар поступает по кольцевой трубе, расположенной ниже входа сырья и воздуха. Вначале для разогрева катализатора подается сырье и воздух; цикл длится 2—3 мин., причем катализатор разогревается до т-ры 700—950°. Затем при подаче пара следует цикл газификации, воздух во время этого цикла не подается. Катализатор загружен между внутренней и внешней стенками катализаторной коробки, установленной на поду камеры. Стенки коробки имеют многочисленные отверстия. Газы направляются по узкому проходу между внешней стенкой коробки и стенкой камеры, разбитому вертикальными перегородками на направляющие отсеки, проходят через катализатор и попадают в отводной канал в центре катализаторной коробки. Оттуда по каналам, проложенным в поду камеры, газы сгорания во время цикла подогрева катализатора направляются в котел-утилизатор, а целевой газ во время цикла газификации проходит в гидрозатвор. Ю. Е.

5984 П. Аппарат для непрерывного производства газа из нефтяного сырья. Хаяси (油瓦斯連續發生裝置. 林盛四郎), [東京瓦斯株式會社, Токё гасу кабусики кайся]. Японск. пат. 6478, 13.09.55

Вертикальная стальная труба с гладкой поверхностью заключена в камеру разложения (КР), изготовленную из огнеупорного материала. В трубе идет окисление и активация газифицируемого сырья в холодном пламени при 400—450°; окончательная газификация происходит в КР при 710—850°. Нижняя часть трубы во избежание перегрева покрыта теплоизолирующим материалом. Подача сырья осуществляется в верхнюю часть трубы, выступающую из камеры, с помощью форсунки; паровоздушная смесь при подаче проходит через турбинку и, благодаря полученному вращательному движению, хорошо перемешивается с парами сырья. Перед газификацией сырье и паровоздушная смесь подогреваются до 300—350°. Кокс с внутренней поверхности трубы счищается скребком, подвешенным на тросах, и затем удаляется из нижней части КР. Полученный газ отбирается через отверстие в верхней части КР. При газификации в предложенном аппарате (длина трубы 4700 *мм*, внутренний диам. 680 *мм*) под давл. 15 *кг/см²*, пропуске 2640 *л/час* легкого масла при подаче 2700 *м³/час* воздуха и 630 *кг* пара на 1000 *л* сырья из каждых 1000 *л* сырья получено 1510 *м³* газа с теплотворностью 4593 *ккал/м³*. Состав газа (в %): CO_2 1,8; CO 13,2; CH_4 8,6; C_2H_4 7,8; C_3H_6 4,4; H_2 2,7; O_2 1,0; N_2 60,5. Ю. Ермаков

5985 П. Камеры для сжигания жидкого топлива. Аллен, Стокс (Liquid fuel combustion chambers. Allen Sidney, Stokes Morris A.) [Armstrong Siddeley Motors Ltd]. Канадск. пат. 518189, 8.11.55

Топка для сжигания жидкого топлива (ЖТ), имеет на одной из стенок патрубок для ввода в топочную камеру с большой скоростью воздуха и внутри камеры дискообразное тарелочное устройство (ТУ), вращающееся вокруг оси, параллельно оси воздушного патрубка. ТУ составлено из концентрич. колец, образующих ступенчатую поверхность усеченного конуса, служащую для испарения ЖТ, которое вводится в топочную камеру через щели между кольцами. Вращение ТУ распыляет ЖТ на поверхности в виде пленки, причем неиспарившаяся часть на одной ступени перетекает на другую, а пары смешиваются с подающимся воздухом и сгорают. В. Кельцев

5986 П. Устройство для предварительной обработки нефти перед очисткой. Сасаки (鑛油清淨機の清淨前處理裝置. 佐々木二郎). Японск. пат. 8427, 21.12.54

Для отделения продуктов окисления смесь нейтрализующего агента (5%-ный р-р NaOH) и обрабатываемого продукта распыляется с помощью пара или горячего воздуха в полый сосуд. Из нижней части этого сосуда смесь насосом прокачивается через смеситель, разделенный перегородками на ряд камер; в каждую камеру через барботёр подается пар для лучшего перемешивания и поддержания постоянной т-ры. Смесь проходит последовательно через все камеры и после смесителя направляется на очистку от механич. примесей. При обработке на данной установке нефтепродукта с кислотным числом 0,80 получают снижение последнего до следующих значений; после распыления 0,50; после смесителя 0,23; после фильтрации 0,18. Ю. Ермаков

5987 П. Очистка нефтепродуктов. Кубота, Сугахара (酸油處理法. 桑田勉, 菅原勇次郎), Японск. пат. 632, 04.02.54

Для уменьшения кислотности и улучшения цвета нефтепродуктов, подвергшихся сернокислотной очистке, предложено обрабатывать их отбеливающей глиной (3—5% от веса нефтепродукта), предварительно обработанной р-ром кремнекислого или алюминиевокислого Na или какого-нибудь синтетич. коллоидообразующегося в-ва. Пример. К машинному маслу, подвергшемуся сернокислотной очистке, добавлено 5% отбеливающей глины, предварительно обработанной р-ром Na-алюмината, а затем высушенной. После перемешивания 20 мин. при 100° и последующей фильтрации кислотное число масла 0,063, при хранении цвет масла практически не изменяется. Ю. Ермаков

5988 П. Процесс гидрокаталитического обессеривания нефтяных углеводородов. Портер, Хаусам (Procédé de désulfuration hydrocatalytique d'hydrocarbures de pétrole. Porter Frederik William Bertram, Housam Ernest Carlton) [Anglo-franian Oil Co. Ltd]. Франц. пат. 1115325, 23.04.56

Сырье контактируют с катализатором (окислы Co и Mo, нанесенные на Al_2O_3, активированный фтором) в условиях автогидроочистки (400—426°, скорость подачи сырья 1—5 объемов на 1 объем катализатора в 1 час). Затем в цикл вводят газ, богатый H_2, отделенный от обрабатываемого сырья, и обработку ведут до установления в зоне р-ции равновесного давления, которое затем поддерживают добавлением H_2. Пример. Смесь, состоящую из газойля прямой гонки и каталитич. крекинга (80 : 20), содержащую 1,52% S, подвергали обработке в присутствии указанного катализатора при 426°, равновесном давлении, скорости подачи сырья 1 объем на 1 объем катализатора в 1 час, скорости рециркуляции H_2 56 *нм³* на 163 *л* при 7 *кг/см²*. После 125 час. работы полученный продукт содержал 0,1% S. В тех же условиях из более легкого сырья (85—285°), состоящего из керосина, лигроина и легких фракций каталитич. крекинга с содержанием 0,93% S, после 100 час. работы полученный продукт содержал 0,01% S. З. Векслер

5989 П. Усовершенствование процесса обессеривания крекированных лигроинов. (Perfectionnements à un procédé d'adoucissement de naphtas craqués) [Standard Oil Co.]. Франц. пат. 1115568, 26.04.56

Лигроин контактируют при 48,8° (21,1—32,2°) в присутствии свободного O_2, взятого в кол-ве 84—252 *м³* на 0,453 *кг* меркаптановой серы, с гранулированным катализатором, состоящим в основном из хлорида меди ($CuCl_2$), 5—30 вес.% воды (15—25%) и носителя (фуллерова земля), весовое отношение носителя и $CuCl_2$ по меньшей мере 10 : 1 (12 : 1, 15 : 1, 20 : 1). После контактирования отделяют в значительной степени обессеренный продукт от катализатора и добавляют в него ингибитор окисления (фенилендиамин, NN'-дибутил-*(втор)-п*-фенилендиамин) и металлич. дезактиватор в кол-ве 0,226 и 2,267 *кг* соответственно на 159 *л*. Г. Марголина

5990 П. Устройство для очистки смазочного масла. Латтер (Oil cleaners. Latter S. C.). Англ. пат. 714254, 25.08.54

Масло очищается от металлич. частиц с помощью устройства, состоящего из магнита, крепящегося пружинным зажимом на масляном отстойнике или на каком-либо месте циркуляционной системы; магнит может крепиться на пластинке из немагнитного металла, приклепленной к пробке отстойника, для чего в середине магнита сделана выемка. Пружинный зажим может привариваться, либо привинчиваться к кожуху отстойника. Можно очищать масло коробки скоростей или картера дифференциала, вмонтировав описанное устройство в масляный трубопровод. Патент предусматривает также использование электромагнита. Н. Лапидес

5991 П. Выделение легких углеводородов из углеводородных фракций (Light ends recovery from hydrocarbon fractions) [Standard Oil Development Co]. Англ. пат. 733726, 20.07.55

Для выделения углеводородов (У), соответствующих по выкипаемости моторному топливу, из смеси парообразных У, содержащей значительное кол-во H_2 и низкокипящих У, исходную смесь в первичном сепараторе разделяют на газовую фазу (низкокипящие У и H_2 вместе с некоторым кол-вом бензиновых У) и конденсат (К), не содержащий H_2. Из К в зоне стабилизации выделяют низкокипящие У. Затем К разделяют в зоне дистилляции на две фракции — легкую и тяжелую, причем часть последней используют в качестве сорбента в зоне адсорбции. Продукт, выходящий сверху зоны стабилизации, охлаждают, после чего из него выделяется во вторичном сепараторе дополнительное кол-во К. Несконденсированные У из вторичного сепаратора вводят вниз, а из первичного сепаратора — в середину абсорбционной зоны. В результате противоточного контакта паров и сорбента бензиновые У поглощаются; сверху абсорбционной зоны отводят H_2 и У с т-рой кипения ниже интервала кипения моторного топлива. Насыщ. абсорбент вводят в зону стабилизации. Процесс может быть применен для выделения У из смеси газов и H_2, получаемой при гидроформинге. В этом случае газообразную смесь из зоны гидроформинга перед поступлением в первичный сепаратор охлаждают. В качестве абсорбента рекомендуется фракция с т. кип. 163—221°. Н. Кельцев

5992 П. Способ фракционирования масел и других органических жидкостей. Гролль (Sätt att fraktionera oilor och nadra organiska ammen. Groll H. P. A.) [Svenska Oljeslageri AB.]. Шведск. пат. 15136[illegible], 30.08.55

Способ фракционирования масел экстракцией селективным р-рителем, из которого фракции выделяют при т-ре и давлении, близких к критич. параметрам этого р-рителя, отличающийся тем, что перед повышением т-ры, вызывающей выделение из р-рителя экстрагированной им фракции, повышают гидравлич. давление в этом р-рителе. К. Герцфельд

5993 П. Аппарат для разделения компонентов органических смесей. Уитни (Apparatus for separating components of an organic mixture. Whitney William B.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 27388[illegible], 20.03.56

Для разделения смесь (С) компонентов, напр. смазочное масло, обрабатывают адсорбентом (А), напр. силикагелем, который затем последовательно промывают р-рителями, растворяющими преимущественно отдельные компоненты С, в частности для масла, парафиновым углеводородом, ароматич. углеводородом и спиртом. Процесс ведется в аппарате, состоящем из бесконечной горизонтальной ленты (Л) из фильтровальной ткани, движимой, напр., двумя валами на концах. Над Л вдоль расположено несколько головок для разбрызгивания р-рителей, под Л расположены всасывающие ящики для приема р-рителей после промывки слоя А на Л, так что под участком каждой головки имеется отдельный ящик. С одного конца Л (вначале) сверху расположены два сосуда с распределителями взвеси А на Л: из 1-го сосуда отлагается на Л слой А, смоченный р-рителем (подкладка), из 2-го сосуда отлагается слой А с С (или вместе с р-рителем). На другом конце Л расположен ящик для приема с Л отмытого А. Сверху Л может быть установлена 2-я движущая Л, которая покрывает 1-ю за исключением начального участка, где отлагается А, и слой А движется между обоими Л. Аппарат может иметь два сосуда-мешалки для смешения А с р-рителем и с С, из которых взвеси А пост[illegible]

ниют в сосуды с распределителями, и емкости для А, С и р-рителей, расположенные так, чтобы продукты из них шли самотеком. А. Равикович

5994 П. Получение микрокристаллического нефтяного парафина. Хасимото, Тогава, Судзуки, Нэгоро (パラフイシの結晶組織を變化せしめる方法 橋本榮, 戸川嘉正, 鈴木正, 根來一夫), [日本鑛業株式會社, Нихон когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2193, 23.04.54

Парафин обрабатывают 0,05—1,0% полиэтилена или полиизобутилена и получают продукт с микрокристаллич. структурой. Э. Тукачинская

5995 П. Битумные композиции, содержащие небольшие количества хлорсульфополиэтилена. Болт, Ван Вейк (Asphalt compositions containing small amount of chlorosulfonated polyethylene. Bolt John A., Van Wyk Joseph W.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2752316, 26.06.56

Композиция состоит в основном из битума и небольшого кол-ва — ⩽ 10 вес.% (2—5%) хлорсульфополиэтилена. Композиция может содержать окисленный битум и 3 вес.% хлорсульфополиэтилена. Г. Марголина

5996 П. Указатель уровня для жидкости с высокой вязкостью, например для битумов. Хамерак, Бёмер (Flüssigkeitsstandanzeiger für hochviskose Flüssigkeiten, heispielsweise für Bitumina. Hamerak Kurt, Böhmer Heinz) [Felten & Guillea ume Carlswerk A.-G.]. Пат. ФРГ 947645, 23.08.56

Указатель состоит из отвесно повешенных поплавков и оптич. указателя, причем поплавки размещены на длинных плечах, а ртутные переключающие трубки — на коротких плечах двухплечного маятника. Для направления движения маятников служат металлич. направляющие. Дан эскиз устройства. В. Кельцев

5997 П. Способ и аппаратура для хранения, транспорта и использования природного газа. Моррисон (Procédé et installation d'emmagasinage, de transport et d'utilisation de gaz naturel. Morrison Willard Langdon). Франц. пат. 1108798, 17.01.56

Способ, включает: редуцирование поступающего из скважины или дальнего газопровода газа в ⩾ 2 ступенях для снижения его давления и т-ры до значений, требуемых для перевода в жидкое состояние; очистку газа перед его сжижением от конденсирующихся и других загрязняющих примесей; сепарацию и хранение сжиженного газа под атмосферным давлением в изотермич. условиях; подогрев внешним теплом части испарившегося сжиженного газа для получения энергии, требуемой для продувок и перемещения сжиженного газа по системе до места его использования в качестве газообразного топлива. По вариантам патента предложено: компримировать и охлаждать часть несжиженного газа, а затем редуцировать его с целью сжижения дополнительного кол-ва газа; компримировать и охлаждать часть очищ. газа и после смешения со сжатым исходным газом редуцировать и сжижать; в процессе редуцирования использовать часть энергии для компримирования несжиженного газа; охлаждение газа вести до —160°; использовать замерзающие углеводородные компоненты газа для продувок системы и заполнения свободного пространства хранилищ сжиженного газа. Дано описание технологич. схемы и аппаратуры, с приложением эскизов, для случая сжижения природного метанистого газа и размещения аппаратуры и хранилищ на шаландах, пришвартованных к пристани. Е. Робинович

5998 П. Топливо для двигателей внутреннего сгорания. Кобата, Араи, Хара, Ямаваки (稀氣性内燃機關用燃料. 小幡武三, 荒井猛彥, 原眞文, 山脇正男) [三菱石油株式會社, Мицубиси сэкию кабусики кайся]. Японск. пат. 4540, 30.06.55

В качестве присадок к этилированному бензину предложено применять соли органич. к-т (стеараты, линолеаты, олеаты и 2-этилентексилаты Cr, Ni и Co) в кол-ве 0,5 *г/л* и фосфороорганич. соединения (трикрезил- и трифенилфосфат, трифенилтритиофосфат, трихлорфенолфосфат, трифенилмонотиофосфат, триэтилфосфаты) в кол-ве 1,5—2 *г* на галлон. Стендовые и эксплуатационные испытания на автомобильных моторах показали, что такие присадки резко снижают нагарообразование, отложение соединений Pb и коррозию деталей. Расход топлива, содержащего 0,05 *г/л* 2-этиленгексилата Co, 2 *г* трикрезилфосфата и 3 *мл* тетраэтилсвинца на галлон, на 15% меньше, чем топлива, содержащего только тетраэтилсвинец. Ю. Ермаков

5999 П. Горючее для ракетного двигателя. Парсонс (Drivladdning för raketmotorer. Parsons J. W.) [Aerojet-General Corp.]. Шведск. пат. 149876, 3.05.55

Горючее состоит из термопластич. смеси асфальта с тонкоизмельченным твердым окислителем. Смесь характеризуется числом пенетрации 6—100 (выраженной в десятых долях *мм* под нагрузкой иглы в 100 *г* и времени испытания 5 сек.). К. Герцфельд

6000 П. Нитропарафиновое ракетное топливо. Ханнум (Nitro-paraffin propellant. Hannum John A.) [Borg-Warner Corp.]. Пат. США 2721792, 25.10.55

Однокомпонентное жидкое ракетное топливо для газотурбинных двигателей на основе стехиометрич. смеси окислителя (нитрата или перхлората аммония), диспергированного в тонкоизмельченном виде в горючем компоненте, напр. нитрометане, нитроэтане, 1-нитро-, 2-нитро-, 1,1-динитро-, 2,2-динитро-, 1,2-динитро-, 1,3-динитропропане, 1,1-динитроэтане, тринитропропане или их смеси. Топливо допускает подачу в жидком виде непосредственно до места образования факела пламени в камере сгорания. В. Щекин

6001 П. Способ растворения нафтенатов в углеводородах, в том числе в смазочных маслах и моторном горючем, а также моторное горючее, полученное по этому способу. Керн, Шейрер, Крупке, Цорн (Sätt att lösa naftensura salter i kolväten, bland annat smorjoljor och motorolja samt på så sätt framställd motorolja. Kern R., Scheurer H., Kruppke E., Zorn H.) [Rhein Chemie G. m. b. H. Chemische Fabrik]. Шведск. пат. 149766, 26.04.55

Растворение ведут с помощью вспомогательного р-рителя, напр. полиалкиленгликоля общей ф-лы: $XO(RO)_nROY$, где R — алкилен с 2 или 3 атомами C; *n* — 1—20 (преимущественно 2—7); X — углеводородный или ацильный остаток, содержащий > 6 (лучше > 8) атомов C; Y—H, углеводородный или ацильный остаток с любым числом атомов C. К. Герцфельд

6002 П. Процесс сепарации масло-водных смесей, содержащих мелкие твердые частицы. Глейзьер (Process for separating water-oil mixtures containing fine solids. Glazier Edwin M.) [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2740804, 3.04.56

Запатентованы метод и аппаратура для сепарации частично сконденсировавшихся продуктов процесса синтеза углеводородов по Фишеру — Тропшу. Эмульсия содержит углеводороды, воду, окисленные органич. соединения и суспендированные тонкие твердые частицы катализатора. Эмульсия разрушается последовательной промывкой сначала относительно большим объемом воды (минимум вдвое больше содержания воды в эмульсии), а затем водн. р-ром каустика. Разделение эмульсии ведут в сосуде, у которого нижняя часть является водо-смесительной зоной (ВЗ), а верхняя часть — каустик-смесительной зоной (КЗ). Обе зоны разделены перегородкой, в которой имеется перфорированный стояк. По нему поднимается выделен-

ное из эмульсии масло. Загрузка эмульсии, воды и р-ра NaOH производится по трубам. КЗ заполнена насадкой из колец Рашига. Ю. Скорецкий

6003 П. Метод повышения качества низкосортных тяжелых масел. С о с а к и (低質重油の改質處理方法. 佐々木二郎), Японск. пат. 7236, 04.11.54

Масло, предварительно подогретое до 50—90°, фильтруют через волокнистый материал на основе целлюлозы, характеризующийся наличием капиллярных отверстий. Фильтрование ведется под давл. ~ 25 *ата*, причем из масла удаляются механич. примеси размером < 1 μ. После такой обработки масло вязкостью 60 *сст* при 50° с содержанием твердых частиц 0,13% и воды 3,5% имеет вязкость 46 *сст*, механич. примесей 0,03% и следы воды. Ю. Ермаков

6004 П. Присадка к минеральным смазочным маслам. В у л ь ф р а м, М а н т ё й ф ф е л ь (Zusatz zu Mineralschmierölen. W o l f r a m G e o r g e, M a n t e u f f e l A l l a n) [The Pure Oil Co.]. Пат. ФРГ 948811, 6.09.56

Растворимая в масле присадка состоит из: 1) 3—5 вес. ч. осернённого сложного эфира к-т таллового масла и спирта с прямой цепью (напр., метилового эфира) с содержанием S 3—10 предпочтительно 6—26%; 2) некоторого кол-ва продукта р-ции P_2S_3 с глицериноолеатом, этилен-, пропилен- или бутиленгликольолеатом или свиным салом с низким содержанием к-т с более чем одной ненасыщ. связью (содержание P в продукте р-ции 0,6—2,5, предпочтительно 1,26%) и 3) 5—10% дибензилсульфида. Смесь добавляется к смазочным минер. маслам в таких кол-вах, чтобы общее содержание в композиции составляло: P 0,02—0,06; S 0,5—1,5, дибензилсульфида 0,5—1%. Пример состава композиции (в вес. %): а) смеси, содержащей 83,3% осерненного метилового эфира к-т таллового масла и 16,6% фосфорированного олеата глицерина, 12; б) дибензилсульфида 1,0; в) полимера эфира метакриловой к-ты и высокомолекулярного спирта 0,5 и г) смазочных масел H и L — 60,0 и 26,5. Характеристики масел соответственно: уд. вес. 0,9083 и 0,8772; т-ра вспышки 287,87 и 210°; вязкость в °Е при 37,78°—85,8 и 5,97 и при 98,89°—4,51, и 1,49; содержание S — 0,78 и 0,38%. Г. Марголина

6005 П. Консистентные смазки, содержащие мыла жирных кислот. З и м м е р (Fatty acid soap grease compositions. Z i m m e r J o h n C.) [Esso Research and Engng. Co.]. Канадск. пат. 523696, 10.04.56

Безводные, щел. консистентные смазки, содержащие минер. смазочное масло, по крайней мере одно металлич. мыло насыщ. жирной к-ты (напр., стеариновой), избыток 0,1—1% (0,5%) щелочи и 0,01—1% (лучше 0,1%) фенил-α-нафтиламина. О. Сладкова

6006 П. Смазка, применяемая при волочении проволоки. С а т о, Ф у р у я, С и м п о (伸線用潤滑剤の製法. [佐藤釁二郎, 古谷鎌治, 新保赴夫), 東京製綱株式會社, Токё сэйко кабусики кайся]. Японск. пат. 1023, 15.02.56

Цинковое, калиевое или алюминиевое мыло сплавляется при 250—280° с твердым парафином или воском (в кол-ве $^1/_3$ от веса взятого мыла), к расплаву подмешивается 10—25% (от веса предыдущих компонентов) окиси Zn, окиси Ti или талька измельчением 200—250 меш. Приведены следующие составы (в вес. ч.): 75 Ca-мыла, 25 твердого парафина, 10 смеси окиси Ti и талька, содержащей талька 50%; 80 Zn-мыла, 20 горного воска, 15 смеси окиси Zn и талька, содержащей талька 40%; 80 Al-мыла, 20 горного воска, 5 окиси Zn, окиси Ti или талька. Ю. Ермаков

6007 П. Смазка для форм. П е т е р, Ф р о м а н д и (Formsmörjmedel. P e t e r J., F r o m a n d i G.) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Шведск. пат. 150301, 14.06.55

Смазка для форм состоит из смеси масла кремнийорганич. характера и поверхностноактивного в-ва, получаемого взаимодействием высших жирных к-т, их производных или солей, и содержащих OH, NH_2 или галоген, производных этансульфокислоты или этионовой к-ты, или ангидрида последней. К. Герцфельд

6008 П. Закалочное масло. С а т о, Ф у д з и м у р а, В а т а н а б э (燒入用冷却油の製造法. 佐藤知雄, 藤村全戒, 渡邊伊三郎), [三菱石油株式會社, Мицубиси сэкию кабусики кайся]. Японск. пат. 4752, 3.08.54

Минеральное масло, содержащее 40—80 об.% ароматич. углеводородов, имеющих > 15 атомов C, и применяющееся для закаливания твердых сортов стали. Э. Тукачинская

6009 П. Жидкости, применяемые при обработке металлов, из натуральных или синтетических смазочных масел. М е р т е н с, Д и т р и х, В е т т е р (Metallbeabeitungsflüssigkeiten aus natürlichen oder synthetischen Schmierölen. M e r t e n s H a n s - J o a c h i m, D i e t r i c h W i l h e l m, W e t t e r F r i t z) [Chemische Werke Huls Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 947419, 16.08.56

Состав жидкости (в вес. %), считая на смазочное масло: органич. S-соединения 1—15; растворимого в масле кислого эфира к-т фосфора 0,001—0,05; высоковязкого продукта взаимодействия спиртов и алкиленоксидов с мол. в. > 1000 0,02—2; антикоррозионной присадки (дигликольмоноолеат, пентаэритритмоноолеат и др.) 0,1—2. П р и м е р: осерненного стирола 8; монолаурилфосфата 0,08; монооктилового эфира полипропиленгликоля с мол. в. 1050 0,75; диглицериноолеата 0,5; остаток до 100% — минер. масло с вязкостью 15,9 *сст*, при 50°. Г. Марголина

6010 П. Гидравлическая и смазочная жидкость (Middel til kraftoverføring og smøring) [Douglas Aircraft Co., Inc.]. Датск. пат. 79749, 22.08.55

Жидкость состоит из одного или смеси нескольких моноалкилдиарилфосфатов (I) и 0,2—10% полимера алкилметакрилата со средним мол. в. 8000—12 000. Арил в I: фенил, крезил или ксилил, алкил содержит 1—10 (предпочтительно 8—10) атомов C. В качестве I применяют моноалкилдифенилфосфат или смесь изомерных октилдифенилфосфатов, напр., 2-этилгексилдифенил- и 6-метил-гептилдифенилфосфатов. Преимущества предлагаемых жидкостей состоят в их негорючести (т. воспл. > 500°) и низкой т-ре застывания (—50° и ниже). К. Герцфельд

См. также: Происхождение нефти и природных газов 4241. Свойства природных газов 4238. Хим. переработка нефти и газа 5483, 5495. Нефтезаводское оборудование 4941, 4942. Коррозия нефтезаводской аппаратуры 4974, 4975, 4992, 4995. Битумы 4994, 5004, 5176. Анализ нефтепродуктов 4342, 4393, 4934, 5020. Сточные воды нефтепереработки 5124—5126

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ГИДРОЛИЗНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редактор *А. П. Хованская*

6011. Полиурониды водных экстрактов пихтовой коры. К о т а с е к (Polyuronidy vodných výluhů smrkové kůry I. (Předběžné sdělení). K o t á s e k Z d e n ě k), Věda a výzk. v průmyslu koželděln., 1956, 1, 47—52 (чешск.; рез. русск., англ.)

В осадках, выделяемых этиловым спиртом и ацетоном из разбавленных (2—3% сухого остатка) и водных экстрактов коры *Picea excelsa* при их кислотном гидролизе методами хроматографии на бумаге обнаружены *d*-галактуроновая к-та, арабиноза, глюкоза и галактоза; получены данные в пользу возможного присутствия ксилозы и рамнозы. Ю. Чельцова

6012. **Неиспользованные возможности химической переработки древесины. Калниньш А. И.**, Вестн. АН СССР, 1956, № 4, 41—46

Указаны пути эффективного использования отходов древесины. М. Ш.

6013. **Технико-экономические предпосылки по переработке неликвидной древесины путем газификации. Элькин Д. И.** Сб. статей по результатам исслед. в обл. лесн. х-ва и лесн. пром-сти в таежн. зоне СССР. М.— Л., АН СССР, 1957, 257—264

6014. **Энергетическое использование отходов лесозаготовительных и деревоперерабатывающих предприятий. Лямин В. А.** Сб. статей по результатам исслед. в обл. лесн. х-ва и лесн. пром-сти в таежн. зоне СССР. М.— Л., АН СССР, 1957, 237—248

Описаны энергохим. схемы использования лесоотходов с применением агрегата конструкции А. К. Славянского, газогенераторной топки В. В. Померанцева, установки и метода В. А. Лямина. Даны рекомендации по дальнейшим работам в этой области. А. Х.

6015. **Экономическое использование отходов сельского хозяйства. Предварительный гидролиз и обугливание. Асеро-Саес** (Aprovechàmiento economico de residuos agrícolas. Prehidrólisis y carbonización. Consideraciones previas. Acero Sáez Eduardo), Ion, 1956, 16, № 182, 524—530 (исп.)

Рекомендуется перерабатывать отходы сельского и лесного хоз-ва методом пентозного гидролиза и сухой перегонки остатка после гидролиза. Г. Логинова

6016. **Брикетирование измельченных древесных отходов. Минин А. Н.**, Лесн. пром-сть, 1957, № 8, 20—23

Описана технология брикетирования измельченной древесины или гидролизного лигнина и приведена схема брикетной установки. А. Х.

6017. **Система воздухоочистки в формалиновом производстве. Скворцов С. О., Данилюк П. П.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 5, 22—23

Описана схема щел. воздухоочистки с применением метанольного р-ра щелочи, обеспечивающая эффективное улавливание механич. пыли и загрязнений (SO_2, H_2S), вредных для контактного процесса. А. Х.

6018. **Характеристика смол Амзинского завода. Водзинская А. Н., Тищенко Д. В.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 5, 9—11

Исследованы отстойная и экстрагированная из жижки смолы, полученные термолизом древесины в вертикальной непрерывнодействующей реторте с внутренним обогревом. Из отстойной смолы (при 165—170°/11—15 *мм* рт. ст. паров на выходе) получено 59% масел в пересчете на безводн. смолу, а из экстракционной (т-ра паров на выходе 200°) — 69%. В маслах отстойной смолы найдено (в %): 41 фенолов, 26 нейтр. в-в, 14 к-т; в маслах растворимой смолы соответственно: 30; 9; 22 и 35. Приведена методика разделения масел на составные части и физ.-хим. характеристика выделенных фракций. Глубокое гидрирование нейтральных в-в смолы с восстановлением сложных эфиров (без удаления к-т) даст смеси, содержащие $\geqslant$ 80—85% спиртов, обладающие высокими флотирующими свойствами. К-ты из масел отстойной смолы представляют собой сложную смесь высококипящих к-т. А. Хованская

6019. **Исследование состава сухоперегонного котельного скипидара из осмола кедра корейского** *(Pinus korainsis sieb.* et. Zucc.). **Уварова Н. И., Бардышев И. И.**, Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 7, 1105—1108

Скипидар был получен сухой перегонкой «колодникового» осмола указанного кедра в вятском котле, его d_4^{20} 0,8920, nD^{20} 1,4862, кислотное число (КЧ) 18,50. После оттонки фракции с т. кип. 155—190°, последующей ее очисткой водн. р-ром щелочи и перегонки паром был получен очищ. скипидар d_4^{20} 0,8541, nD^{20} 1,4726; $[\alpha]D^{20}$ —20,8°, с КЧ 0,3; эфирным числом 5,8. Очищ. скипидар состоит (в %) из l-α-пинена 25, l-камфена 7, циклодигидромирцена 5 (не идентифицирован.), d-Δ^3-карена 13, l-лимонена с дипентеном 25, n-цимола 3; терпеновых спиртов 4 и высококипящих составных частей, природа которых не была исследована, 14. А. Хованская

6020. **Влияние на состав пшеничной соломы гидромодуля при предгидролизе соляной кислотой. Димов, Беловеждов** (Влияние на хидромодула върху състава на пшеничена слама при предхидролиз със солна киселина. Димов Кирил, Беловеждов Г.), Химия и индустрия, 1957, 29, № 4, 24—25 (болг.)

6021. **Работы по защите лесных материалов в США за 1955—1956 г. Хатфилд** (Activities in the field of wood products preservation in the United States in 1955—56. Hatfield Ira), Forest Prod. J., 1957, 7, № 2, 54—60 (англ.)

Обзор (новые антисептики, способы их введения). Библ. 124 назв. Н. Рудакова

6022. **Повреждение древесины и ее предохранение. Эдуардс** (The decay of timber and its prevention. Edwards W. A.), Industr. Finish. (London), 1955, 8, № 81, 141—142, 144, 145, 150 (англ.)

См. также РЖХим, 1957, 46312.

6023. **Защита древесины от гниения в Финляндии в 1956 г. Виролайнен** (Lahonsuojaus vuonna 1956. Virolainen E.), Tekn, kem. aikakauslehti, 1957, 14, № 9, 187 (финск.; рез. англ.)

Выпущен новый безвредный препарат, пригодный для консервирования сырой неокоренной древесины путем пропитки под вакуумом и под давлением. Н. Рудакова

6024. **Исследование возможностей использования тяжелых масел эстонских горючих сланцев для консервирования древесины. Кикерпиль Э.**, Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1957, А, № 80, 16 стр.

6025. **Соль Вольмана (Tanalith) для защиты древесины. Ганнасон** (Wolman (Tanalith) wood preservative. Gunnason Jan), Wood worker, 1955, 74, № 1, 12, 39 (англ.)

6026. **Защитная обработка строительных лесоматериалов упрощенным диффузионным способом. Тамблин** (Preservative treatment of building timbers by a simplified diffusion process. Tamblyn N.) S. Afric. Build. and Timber Trades J., 1956, 6, № 10, 29 (англ.)

Сырой лесоматериал погружают в холодный р-р солей (напр., соединений бора и фтора), взятых в соотношениях, при которых образуются сильно растворимые борофториды и пентабораты; для повышения токсичности добавляют соединения Cr и As (при 20° р-р содержит > 80% солей). Затем материал складывают в штабели, защищенные от высыхания, и выдерживают несколько часов. Соли диффундируют вглубь древесины не менее чем на 12 *мм*; затем древесину высушивают. При обработке древесины, предназначенной для эксплуатации в условиях возможного выщелачивания, добавляют фиксирующие соли меди или других тяжелых металлов. Н. Рудакова

6027. **Испытания консервированных столбов в эксплуатационных условиях. Хоф** (Buitenproeven met geconserveerde palen. Hof T.), Nederl. boschbouw — tijdschr., 1956, 28, № 9, 207—215 (гол.; рез. англ.)

Столбы из дугласовой пихты, японской лиственницы, ситхинской ели, тополя и ветлы были обработаны различными способами креозотовым маслом, карболинеумом, пентахлорфенолом, $CuSO_4$, $HgCl_2$, $ZnCl_2$ и др. Группы столбов были врыты в землю, помещены в воду у берега пруда и вбиты в берег при укреплении

судоходного канала. Приведена таблица испытаний столбов разной обработки и из разных древесных пород, простоявших в земле с 1947 по 1956 год. Лучшие результаты дали креозотовое масло и пентахлорфенол, растворенный в тяжелом масле. Консервирующие средства, растворимые в воде, дали различные результаты в зависимости от их состава, конц-ии и методов обработки. М. Нагорский

6028. **Срок службы бревен в морской воде. Арон** (The durability of timber in sea water. Aaron J. R.), Wood, 1955, 20, № 2, 48—50 (англ.)

6029. **Распределение пентахлорфенола в балках из дугласовой пихты, обработанных под давлением и без давления. Хайно, Джейкоби, Претти-Павлетта** (Distribution of pentachlorophenol in pressure and non-pressure treated douglas fir crossarms. Hines Edward, Jacobi L. J., Pretti-Pavletta W. H.), Forest Prod. J., 1955, 5, № 1, 81—91 (англ.)

6030. **База для антисептирования древесины. Козлов С. И.,** Автомоб. дороги, 1955, № 1, 24—25

6031. **Предварительное изучение проникновения растворов арсенита натрия и монохлорацетата натрия в стволы желтой березы и красной ели. Уилкокс** (Preliminary study of the penetration of sodium arsenite and sodium monochloracetate solutions into trunks of yellow birch and red spruce. Wilcox Hugh), Bot. Gaz., 1954, 116, № 1, 73—81 (англ.)

6032. **Обработка рудничной стойки на руднике Dome Mines. Хонер, Дейвис** (Timber treating at Dome Mines. Honer W. E., Davis B.), Canad. Mining J., 1955, 3, № 76, 65—68 (англ.)

6033 К. **Химия древесины. Никитин Н. И.** Перев. с русск. (Chemie dřeva. Nikitin N. I. Z rus. orig. Praha, SNTL, 1956, 552 s., il., 72,70 Kčs.) (чешск.)

6034 П. **Средство для пропитки древесины, бумажной массы и т. п. Морли** (Imprägniermittel für Holz, Papiermasse u. dgl. Morley John Selwyn) [Imperial Chemical Inds Ltd]. Пат. ФРГ 942718, 9.05.56

Патентуются соединения общей ф-лы $o(OH)C_6H_4C \times \times (=R'')NHCH(R)CH(R')R'''$, (R и R'—H или низший алкил, и могут означать одинаковые или разные заместители, фенил замещен одним или несколькими атомами галоида, R''—O или NH, R'''—Cl, если R''—O и OH если R''—NH. Примером таких соединений служат производные 3,5-дихлор-2-оксибензойной к-ты (I): 100 ч. N-β-оксиэтиламида-I прибавляют при 75—80° и размешивании в течение 30 мин. к 62 ч. $POCl_3$, смесь приливают к р-ру 160 ч. безводн. соды в 1000 *мл* воды при < 30° и фильтруют полученный N-β-хлорэтиламид-I, т. пл. 95—96°, применяемый в виде NH_4-соли. Опыты хранения сосновых дощечек, смоченных р-рами этой соли и р-рами пентахлорфенолята-Na разных конц-ий (от 0,125 до 2,0%), но одинаковых в параллельных опытах, показали, что патентуемая соль примерно в 3 раза активнее пентахлорфенолята-Na в защите от синей гнили и поверхностного заплесневания, а также совершенно прекращает рост различных видов плесени в конц-иях 0,005%. Аналогичные результаты получены с хлоргидратом N-β-оксиэтиламидина-I. Ю. Вендельштейн

См. также: История 3453, 3457. Химия древесины: австралийского черного дерева 4830; черной ольхи 4832; *Eucalyptus* 1989Бх. Придание огнестойкости древесине 5184. Техника безопасности 5177. Сточные воды 5139, 5140.

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор *А. А. Зиновьев*

6035. **Жиры и масла: современное положение и перспективы.—** (Oils and fats: today's position and tomorrow's trends.—), Food Manûfacture, 1956, 31, № 9, 385—388 (англ.)

Содержание трех докладов, представленных 34 конгрессу Международной ассоциации маслозаводчиков. Г. Фриц

6036. **Технология получения растительных масел в Бекеше. Бокор** (A békési növényolajipari vállalat technológiai eljárása. Bokor András), Olaj, szappan, kozmetika, 1955, 4, № 2, 5—7 (венг.)

Описаны улучшения в технологии (улучшение хранения и транспортировки сырья, повышение производительности при обрушивании семян, увеличение емкости сушилок с 2 до 6 $м^3$, улучшение прессования, уменьшение расхода электроэнергии). В. Игнатущенко

6037. **Активная вентиляция масличных семян. Стойкулеску** (Ventilarea activă a semintelor oleaginoase. Stoiculescu P.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 1, 3—5 (рум.)

Обсуждается сушка семян подсолнечника с применением технологич. схемы и аппаратуры, предложенных Краснодарским ин-том А. Марш

6038. **Быстрый метод определения жира в масличных семенах. Лекуэн** (Méthode rapide pour le dosage de l'huile dans les graines et fruits oléagineux. Lecoin R.), Oléagineux, 1956, 11, № 7, 456—457 (франц.)

Метод основан на определении уд. веса р-ра, в зависимости от кол-ва растворенного в нем жира. Тонко измельчают 50 *г* испытуемого образца в 100 *мл* р-рителя (рекомендуется применение *о*-дихлорбензола) быстро отсасывают р-р, определяют уд. вес его и оценивают содержание жира в исходном сырье по графику (Г). Предварительно на основе полученных опытных данных для каждого вида масличных семян строят Г. Продолжительность определения 10—15 мин. Точность определения ±0,3%. Метод рекомендован для производственного контроля, при приемке сырья и т. д. Приведен Г для сурепного масла. Т. Сабурова

6039. **Определение содержания масла в мякоти плодов *Elaeis guineensis*. Дезасси** (La détermination de la teneur en huile de la pulpe de fruit d'Elaeis guineensis. Desassis A.), Oléagineux, 1955, 10, № 11, 739—743 (франц.)

6040. **Прорастание семени как показатель возможного содержания свободных жирных кислот в кунжутном масле. Кинман, Айберт** (Seed germination as an index of potential free fatty acid content of sesame oil. Kinman Murray L., Ibert Edward R.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, 33, № 12, 637—639 (англ.)

Установлено наличие зависимости между жизнеспособностью семян при уборке и содержанием свободных жирных к-т в масле из этих семян по истечении различных периодов их хранения после уборки. Г. Фриц

6041. **Охлаждение шнекпрессового масла. Бегдан П. Т.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 5, 34—35

Описана внедренная на Янги-Юльском маслозаводе № 4 схема быстрого охлаждения шнекпрессового масла. Масло из шнековых прессов поступает в желоб цепного транспортера, охлаждаемого водяной рубашкой, затем стекает на вибросито и оттуда поступает в фузомешалку, в которой происходит окончательное охлаждение масла водой, циркулирующей по

змеевикам. Из фузомешалки масло перекачивают на фильт-пресс и далее в бак. Испытания показали, что на транспортере т-ра масла понижается на 30—35°, на вибросите на 2°, на фузомешалке — на 24—30° и на фильтрпрессе — на 30°. В результате получается легкорафинируемое масло. М. Земляпухина

6042. **Переработка семян сои с получением высококачественных фосфатидов. Сергеев А. Г.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 5, 11—13

Рекомендуется рациональная схема переработки, которая исключает воздействие на соевые семена, масло и фосфатиды т-р выше 100°, исключает соприкосновение масла и фосфатидов с воздухом, исключает и развитие в них микрофлоры. Кроме масла и фосфатидов, схема предусматривает получение также и пищевой дезодорированной соевой муки. М. Землянухина

6043. **Применение ферментов при экстракции оливкового масла. Сороа-и-Пинеда** (Emploi des enzymes dans l'extraction de l'huile d'olive. Soroa y Pineda José Maria de), Oléagineux, 1954, 9, № 12, 865—868 (франц.)

6044. **Рапсовое масло как пищевой продукт. Бир** (Repeseed oil as a food. Beare Joyce L.), Food Manufacture, 1957, 32, № 8, 378—384 (англ.)

Обзор. Библ. 106 назв. А. Е.

6045. **Наблюдения над некоторыми характеристиками оливкового масла «В». Галлаврези, Капелла** (Osservazioni su alcune caratteristiche degli olii di oliva rettificati R. Gallavresi P., Capella P.), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1957, 34, № 5, 227—229 (итал.; рез. англ., исп., нем., франц.)

Подтверждается (на основании собственных экспериментов и данных эксперим. лаборатории жиров и масел), что этерифицированные масла обладают показателем рефракции выше нормы. Л. Фрейдкин

6046. **Характерная реакция оливкового масла, полученного из жмыхов. Христопулос, Томопулос** (Sur une réaction caractéristique de l'huile de grignons d'olive. Christopoulos Pan., Thomopoulos Chr.), Rev. franç. corps gras, 1957, 4, № 1, 27—30 (франц.)

Предложен новый метод открытия в оливковом масле (М) масла, полученного экстракцией оливковых жмыхов (МЖ), при содержании последнего ⩾ 10—20%. 2 *мл* анализируемого М при перемешивании термометром, опущенным в масло, нагревают до 180°, затем слегка охлаждают и добавляют каплю р-ра $AgNO_3$ в ацетоне, сильно перемешивают и снова нагревают. В присутствии МЖ в М последнее окрашивается в красно-коричневый цвет, в отсутствие МЖ цвет М переходит в темно-желтый или желто-оранжевый, М слегка мутнеет и часто флуоресцирует на поверхности. Другие растительные масла в этих условиях вызывают сильное помутнение и яркое окрашивание, переходящее в серый цвет. Е. Смольянинова

6047. **Некоторые данные о красящих веществах хлопковых масел. Семендяева Т. К.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 4, 7—10

Показано изменение интенсивности окраски хлопковых масел в зависимости от наличия в них продуктов изменения госсипола и других производных. Н. Фрумкина

6048. **Очистка хлопкового масла. Чэнь Жу-хуан** (毛棉籽油之的碱煉. 陳汝規), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1954, 9, № 11, 499—500 (кит.)

6049. **Вибрирующие сита. Бедой** (Vibrating screens: They're now streamlined for new high performance. Bedoy A. G., Jr), Food Engng, 1957, 29, № 3, 107—108, 111 (англ.)

Приводятся технич. характеристика, спецификация, а также примеры применения вибрирующих сит. Напр., Компания по произ-ву хлопкового масла в Техасе (США) перерабатывает 140—160 *т* семян в сутки, применяя гидравлич. прессы и экспеллеры. Масло из пресса рециркулирует через экспеллер для охлаждения. Для удаления из масла твердых взвешенных частиц, содержащихся в кол-ве 1—2%, его направляют на вибрирующие сита (100 меш), с помощью которых снимают ~ 50% этих частиц. А. Емельянов

6050. **Отстойник непрерывного действия для гидратированного масла. Науменко П. В.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 4, 31—32

Указанный отстойник для отделения от фосфатидов и воды имеет производительность 1 *т* сырого масла в 1 час. Е. Шепеленкова

6051. **Некоторые уточнения по вопросу рафинации и гидрогенизации хлопкового масла. Шлакман** (Cîteva precizări în legătură cu rafinarea şi solidificarea uleiului de bumbac. Şlacman M.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1956, № 2, 32 (рум.)

Критика статьи Стойкулеску. См. РЖХим, 1956, 56459. А. Марин

6052. **Быстрое установление расхода щелочи при нейтрализации растительных масел. Шлакман** (O metodă rapidă de stabilire a consumului de leşie la neutralizarea uleiului. Şlacman M.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 3, 24—25 (рум.)

Выведены ф-лы для подсчета кол-ва NaOH, необходимого для нейтр-ции 1 *т* растительного масла [$L = 4000\ J\ (100 + E)/56\ pc$; L — *л* р-ра технич. NaOH; J — кислотное число; p — *кг* х. ч. NaOH в 100 *кг* технич.; c — *кг* NaOH в 100 *л* р-ра], а также для выражения кислотности масла в % олеиновой к-ты (А = кислотное число/2; А—% олеиновой к-ты). Построена номограмма с 6 переменными величинами, позволяющая быстро установить расход технич. щелочи (содержат 95%-х. ч. NaOH) на нейтр-цию растительных масел. Приведена номограмма и схема пользования ею. А. Марин

6053. **Из опыта работы по получению пищевого арахисового жмыха. Гулезов Ю. А., Акопян З. Г., Грабан В. М.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 5, 39—40

Описан метод получения светлого арахисового жмыха. Арахис с влажностью 8—8,5% очищают на сепараторах (диаметры отверстий сит: подситок 18 *мм*, первое сито 12 *мм*, второе сито 3 *мм*). Частицы ядра, прошедшие через сита с размером отверстий 3 *мм*, хранятся отдельно и перерабатываются на кормовой жмых. Вентилятор сепаратора не работает во избежание потерь отделенной семенной оболочки. Дробление арахиса перед обрушиванием производят при помощи парной вальцовки с диаметром валков 400 и 450 *мм* и числом оборотов 325 (больший валок) и 300 (меньший валок). Затем арахис поступает на семенорушки с 350 об/мин. и на семеновейки. Набор сит россева: первый ярус 6,5 и 8 *мм*, второй — 5 и 6 *мм*, третий — 2,5 и 4 *мм*. Первая фракция, состоящая из половинок арахиса, направляется для повторного обрушивания на отдельную рушку; вторая, третья и пятая фракции вейки — на вальцы; четвертая фракция, состоящая в основном из зародыша,— на хранение в отдельный склад для последующей переработки на кормовой жмых. Туда же направляются мелкая сечка с мелкими частицами оболочки и следы минер. пыли, а также вся семенная оболочка из лузговых карманов веек и нагнетательных фильтров. При сорности до очистки 0,1% бобы арахиса после очистки имеют сорность 0,00%, лузжистость ядра, поступающего на вальцы, 0,7—0,9%, содержание полезных отходов (зародыш, сечка, часть мелкой оболочки) —15—16%. Производительность агрегата рушка-вейка 55 *т* семян в сутки.

26 Заказ 33

Измельчение ядра производится на пятивальцовых станках через три прохода. Прессовый цех работает по схеме форапларат инж. Коваленко — шнекпресс МД. Под каждой парой форапларатов имеется четырехчанная жаровня, а над каждой парой прессов — шестичанная жаровня. Для получения светлого жмыха подготовка мезги в основных жаровнях производится под вакуумом: во всасывающем патрубке вентилятора $p = 180$ *мм* рт. ст., а внутри чанов над мезгой — 60—65 *мм* вод. ст. Е. Киселева

6054. Повышение ценности метиловых эфиров — побочных продуктов, получаемых при извлечении каротина из пальмового масла. Жоран (La valorisation des esters méthyliques sous-produit de l'extraction du carotène de l'huile de palme. Jorand J.), Oléagineux, 1955, **10**, № 3, 193—196 (франц.)

Метиловые эфиры пальмового масла могут быть использованы для приготовления жирных спиртов путем восстановления с помощью металлич. Na или гидрогенизацией под давлением. В 1-м случае получают смесь спиртов (в %): миристинового 6, цетилового 27, стеарилового 15, олеилового 50, линолеилового 2. При восстановлении водородом получают только насыщ. спирты. Приведены данные о растворимости алкилсульфатов натрия и кальция при 25°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 37917. Ф. Неволин

6055. Использование побочных продуктов сельского хозяйства. Индустриализация процесса изготовления масла из оливковых выжимов. Саэнс — Лакалье (El aprovechamiento de subproductos agricolas como factor de productividad. Industrialización del aceite de orujo de aceituna. Sáenz Lacalle Alfredo), Dyna, 1955, **30**, № 8, 502—519 (исп.)

Разбор методов переработки оливковых выжимок в Испании на старом оборудовании. Рекомендуется современное оборудование и дается его детальное описание. Предлагаются некоторые усовершенствования и новшества. Детально рассматривается экстракция, рафинация, получение жирных спиртов. Г. Логинова

6056. К вопросу о механическом удалении растворителя из шрота. Мацук Ю. П., Курдюмов В. Н., Малый Г. Д., Безуглов М. И., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 3, 6—7

Исследовалось влияние уд. давлений на степень отжима р-рителя из шрота. Испытанию подвергались три образца шрота (подсолнечный, соевый и из хлопчатника) с различной влажностью и масличностью. Опыты проводились на лабор. гидравлич. прессе при 20° с применением в качестве р-рителей экстракционного бензина и дихлорэтана. Для каждого образца шрота и р-рителя проводилось по три опытных отжима при соответственно заданном давлении. После каждого отжима определялось остаточное содержание р-рителя с влагой и рассчитывался процент отжима р-рителя из шрота относительно первоначального его содержания. Найдено оптимальное уд. давление для отжима р-рителя из шрота (для отжима бензина 35 *кг/см²*, для отжима дихлорэтана 45 *кг/см²*). При дальнейшем увеличении давления на шрот степень отжима растет незначительно. А. Войцеховская

6057. Определение содержания остаточного бензина в шроте. Конецкий (Stanovení zbytkového benzinu ve šrotu. Kopecký Antonín), Průmysl potravin, 1957, **8**, № 6, 311—314 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Приводятся описание и результаты проверки метода, основанного на применении в заключительной стадии анализа термич. кондутометра. Данные, полученные этим методом и методом Пардун (Pardun H., Seifensieder-Ztg., 1947, **731**, 101, 121, 141), совпали. Преимущества нового метода — быстрота определения. А. Емельянов

6058. Фосфатиды. Блезо, Мелье (Les phosphatides. Blaizot P., Mellier M.-T.), Oléagineux, 1957, **12**, № 5, 295—298 (франц.)

Обсуждается строение и хим. состав фосфатидов, находящихся в растительных маслах (соевом, арахисовом, хлопковом, суреповом) и в животных жирах. Описаны промышленные методы выделения лецитинов (экстракция бензолом или смесью изомеров октана, осаждением гидратированных лецитинов). Выделение фосфолипидов хроматографированием их на Al_2O_3 в р-ре $CHCl_3$. Указана способность фосфолипидов конденсироваться с альдегидной группой. Лецитин (55—65% фосфатидов и 35—45% растительного масла) применяется в качестве эмульгатора в красочной, текстильной, кондитерской, косметич. и пищевой пром-сти. Е. Смольянинова

6059. Состав жира макрелещуки. I. Состав насыщенных и мононенасыщенных жирных кислот. Хидака, Уэно (サンマ油脂肪酸成分について. 第1報. 主として固體脂肪酸およびオレイン酸列脂肪酸について. 日高徹, 上野誠一), 油脂化學協會誌, Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemists'Soc. Japan, 1955, **4**, № 6, 313—318 (японск.)

Определены следующие показатели для жира *Cololabis saira*: $n^{20}D$ 1,4736, d_4^{15} 0,9358; кислотное число 24,6; число омыления 183,6; йодное число (Вийс) (ИИ) 126,4; окси-кислот 0,76%; жирных к-т (ЖК) 90,31%, в том числе образующих полибромиды 26,44% (содержание Br 67,46%); неомыляемых 4,14%. Смесь ЖК содержит 22,5% твердых к-т (число нейтр-ции (ЧН) 214,2, ИЧ 25,9) и 77,5% жидких к-т с ЧН 183, ИЧ 161,4. Фракция пальмитиновой к-ты составляет > 60% твердых к-т; следующая по кол-ву — стеариновая к-та; насыщ. к-ты C_{10}, C_{22}, C_{24} и C_{14} присутствуют в миним. кол-вах. Среди ненасыщ. к-т с двойной связью много к-т C_{18} и C_{20}, мало C_{16} и C_{22} и меньше всего C_{24}. Присутствует также высоконенасыщ. к-ты. Н. Соловьева

6060. Витамин А рыбьих жиров. Его природа, биологические колебания, обработка печени рыб. Креаш (La vitamine A des huiles de poisson. Origine, variations biologiques, traitement des foies. Créach P. V.), Oléagineux, 1955, **10**, № 12, 801—811 (франц.)

Обзор. Библ. 57 назв. см. также РЖХим, 1957, 10143. В. М.

6061. Новые продукты из рыбьих жиров. II. Полиаминокислоты, полученные из рыбьего жира. Мак-Доналд,Гругер (New products from fish oils. Part II-Polyamino fatty acids derived from fish oils. McDonald R. N., Gruger Edward H., Jr.), Commerc. Fisheries Rev., 1956, **18**, № 9, 7—11 (англ.)

На примере олеиновой к-ты рассматриваются три метода превращения непредельных к-т рыбьего жира в соответствующие полиаминокислоты: 1) аминированием жидким аммиаком галоидокислот, полученных из ненасыщ. к-т присоединением HJ, HBr, Br_2; 2) восстановлением нитрокислот, полученных при взаимодействии ненасыщ. к-т с тетранитрометаном; 3) обработкой галоидокислот К-фталимидом — синтез Габриэля. Часть I см. РЖХим, 1957, 56180. Н. Кологривова

6062. Реакция Тортелли — Яффе для обнаружения рыбьего жира. Бигони (Reazione Tortelli-Jaffe per la ricerca dell'olio di pesce. Bigoni Giuseppe), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1955, **32**, № 9, 193—194 (итал.)

Указано, что р-ция Тортелли — Яффе (и Тозонотти) не специфична для рыбьего жира, поскольку аналогичная окраска получается для неомыляемой фракции оливкового масла. Р-цию Тозонотти проводят следующим образом: в градуированный цилиндр вливают

2,5 *мл* масла или жира, 2,5 *мл* дихлорметана, 8 капель 99%-ной муравьиной к-ты, перемешивают и добавляют 5 капель брома. Л. Фрейдкин

6063. **К рефрактометрии жиров. VI: обнаружение примеси посторонних жиров в свином жире. Кауфман, Тиме** (Zur Refraktometrie der Fette VI: Nachweis von Fremdfetten in Schweineschmalz. Kaufmann H. P., Thieme J. G.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, 57, № 9, 726—734 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Ранее описанным методом многофазной рефрактометрии (РЖХим, 1956, 27485 и 27486) исследована зависимость коэф. преломления от т-ры для разных сортов чистого свиного жира (СЖ), в том числе с примесью других жиров (говяжьего, гидрированного СЖ, пальмового масла, масла земляного ореха, кокосового и гидрированных масел: соевого, маисового и макового). Показано, что наблюдаемые при наличии в СЖ примеси указанных жиров отклонения коэф. преломления не выходят за пределы, которые имеют коэф. преломления для разных сортов чистого СЖ. Исследована зависимость коэф. преломления от т-ры для выделенной прессованием твердой фазы СЖ разных сортов, как таковой, а также с добавлением указанных других жиров. Показано, что в этом случае наблюдается существенное различие в значении коэф. преломления. Описан рефрактометрич. метод предварительного исследования СЖ с целью обнаружения в нем примеси посторонних жиров. Часть V см. РЖХим, 1957, 64977. Н. Зеленецкий

6064. **Уравнение Лорентца — Лоренца и новая аналитическая константа для жиров (топленого масла) и масел. Часть II. Топленое масло. Чаттарджи, Чандра** (Lorentz-lorenz expression as a new analytical constant for fats (ghee) and oils. Part II — Ghee. Chatterji A. C., Chandra Umesh), Z. analyt. Chem., 1957, 156, № 1, 1—7 (англ.)

Предложенный для оценки степени фальсификации топленого масла (М) горчичным М рефрактометрич. метод (часть I см. РЖХим, 1957, 62304) применен для обнаружения добавок в М гидрированного, кунжутного, кокосового, сафлорового М и М семян *Bassia latifolia*. Миним. кол-во гидрированного М, открываемого рефрактометрич. методом 4,5%. Т. Леви

6065. **Противоокислительные свойства масла семян кресс-салата и масла дикой горчицы. Мустафа, Хуссейн, Абдель-Азиз** (The antioxidant properties of garden cress (lipidium sativium) and wild mustard (sinapsis arvensis) oils. Moustafa Lotfy, Hussein Aref, Abdel Aziz Hussein), J. Amer. Oil Chemists'Soc., 1957, 34, № 3, 96—100 (англ.)

Найдено, что масло семян кресс-салата и масло дикой горчицы препятствуют окислению льняного масла. Из обоих масел выделена активная фракция, идентифицированная как α-токоферилаллофанат с т. пл. 159°. Эти фракции и α-токоферилацетат имеют одинаковые УФ-спектры с $\lambda_{макс}$ 290 *мμ* и $\lambda_{миним.}$ 225,5 *мμ*. Противоокислительное действие выделенной фракции аналогично действию х. ч. α-токоферилацетата. И. Вольфензон

6066. **Аса-катехин (из Acacia Catochu) — новый антиокислитель. Часть II. Хусайни, Рао, Салеторе** (Aca-catechin — a new antioxidant. Part II. Husaini S. M., Rao S. K., Saletore S. A.), J. Scient. and Industr. Res, 1957, A16, № 3, 128—129 (англ.)

Указано, что Аса-катехин является хорошим и дешевым антиокислителем для масел и жиров, удлиняющим сроки хранения их примерно вдвое. Добавка аса-катехина увеличивает также сроки хранения бисквитов и жареного картофеля. Часть I см. РЖХим, 1956, 14654. Н. Когривова

6067. **Удельное преломление многокомпонентных систем. Сообщение II. Старение жирных масел. Людде** (Die spezifische Refraktion von Mehrstoffsystemen. II. Mitteilung. Die Alterung von fetten Ölen. Lüdde K. H.), Pharmazie, 1956, 11, № 4, 254—261 (нем.)

Указано, что коэф. преломления (*n*), плотность (*d*), уд. рефракция (*R*) и показание барабана компенсатора (*T*) по Гордиенко (Gordijenko A., Chem. Zbl. 1951, 1, 3571) зависят не только от сорта масла, но и от длительности хранения его. Свежие масла характеризуются сравнительно высоким значением *R* и небольшой величиной *T*. Если старение масла обусловливается аутоокислением, то наряду с уменьшением *R* и ИЧ, *n*, *d* и *T* возрастают. Однако, оптич. поведение масел при старении индивидуально. Величина *n* лучше характеризует сорт масел (в том числе и состарившихся), чем *R*. В результате гидрирования двойных связей величины *n*, *d* и *R* уменьшаются. По величине *R* можно судить о составе масел. Сообщение I. см. РЖХим, 1955, 26382. Н. Полянский

6068. **Изменение животного жира в производственных условиях. Нечаев М.**, Мясная индустрия СССР, 1957, № 4, 26—28

Проведено сравнительное исследование свиного жира, вытопленного в горизонтальных вакуум-котлах и на центробежной машине (конструкции Ануфриева, Вечканова и Землянникова). В пробах жира, отбираемых после каждой операции, начиная с подготовки сырья и кончая охлаждением жира перед разливом в тару, определяли перекисные, кислотные и йодные числа (ЙЧ), а также эпигидриновый альдегид и эпоксидный кислород. В образцах жира, вытопленных указанными способами, не обнаружено эпоксидного кислорода, эпигидринового альдегида и уменьшения ЙЧ. Положительная р-ция Крейса и уменьшение ЙЧ наблюдались на более поздних ступенях окисления, а эпоксидный кислород появлялся к моменту полной порчи жира. Установлено, что только перекисные числа характеризуют изменения жиров при их вытопке в производственных условиях. Определение же кислотных чисел имеет большое значение для контроля качества и режима хранения жира-сырца. А. Емельянов

6069. **Ароматизация линолевой кислоты палладиевым катализатором. Флойд, Пашке, Уилер, Болдуин** (The aromatization of linoleic acid with palladium catalyst. Floyd E. Paschke R. F., Wreeler D. H., Baldwin W. S.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, 33, № 12, 609—614 (англ.)

200 *г* метиллинолеата (I), выделенного из метиловых эфиров сафлорового масла, нагревают при 270±5° в течение 6 час. с 5% катализатора (10% палладия на древесном угле) в 1-*л* ампуле, эвакуированной при 150° и плотно закупоренной. Обработкой продукта р-ции мочевиной в метаноле и дистилляцией выделяют **∼7% полимера, 18% метилстеарата**, 40% моноолефинов, 30% метилового эфира жирноароматич. к-ты. При окислении ароматич. продукта получают фталевую к-ту. Высказаны предположения о механизме ароматизации I. И. Вольфензон

6070. **К вопросу о характеристике «активности» гидрогенизационных катализаторов. Тютюнников Б. Н.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1956, № 5, 25—26

Обсуждение методов, предложенных для определения активности катализаторов, применяемых при гидрирования ненасыщ. масел. Автор считает, что метод, предложенный Зиновьевым (РЖХим, 1955, 6695), не пригоден для заводской практики. В. Красева

6071. **Хроматографический метод определения содержания тринасыщенных глицеридов в частично ги-**

дрогенизированных жирах. Колесников Г. И., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1916, вып. 13, 27—31

Показана применимость метода для исследования частично гидрогенизированных жиров. С. Вирезуб

6072. **Исследование процесса гидрогенизации жиров. Покорный, Янчик** (Sledování průběhu ztužování. Pokorný Jan, Jančík Vladimír), Průmysl potravin, 1957, 8, № 7, 356—361 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

В результате проверки различных методов контроля процесса гидрогенизации масел найдено наиболее целесообразным одновременное определение т-ры плавления и показателя преломления при условии точного соблюдения установленного режима гидрогенизации (кол-во катализатора, т-ра, время, давление и однородность сырья). Для автоматизации контроля рекомендуется определение показателя преломления и диэлектрич. постоянной. А. Емельянов

6073. **Теория производства моноглицеридов. Демарк** (Aspects théoriques de la fabrication des monoglycérides. Demarcq M.), Rev. franç. corps gras, 1956, 3, № 5, 336—351 (франц.)

Описана теория глицеролиза с рассмотрением влияния действия катализатора, состава реакционной смеси, т-ры, кол-ва катализатора, состава жирных к-т жира, загрязнений и ингибиторов, а также вопроса образования в ходе глицеролиза β-моноглицеридов. А. Верещагин

6074. **Непрерывное расщепление жиров под высоким давлением без катализатора в системе «Грилли».**— (Scissione continua dei grassi ad alta pressione senza catalizzatore «sistema Grilli».—), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1957, 34, № 5, 249—250 (итал.)

В установке системы «Грилли» жир и вода, с целью максим. контакта, вводятся с большой скоростью по касательной к окружности стенки колонны. Давл. 40 *атм*, т-ра >240°. Как только начинает образовываться свободная к-та, расщепление начинает проходить в гомог. фазе. Реализованы 2 важных условия: удлинение пути реагентов, путем устройства диафрагм, и наличие противотока. Расход пара: 200 *кг* на 500 *кг* жира. Расход электрич. энергии: 3 *квч* на 1 *кг* жира. Дана схема установки. Л. Фрейдкин

6075. **Применение алкилсульфонатов в промышленности жиров и бытовой химии. Либе** (Alkilszulfonát alkalmazása a növényolajés háztartásvegyiparban. Liebe Ottó), Olaj, szappan, kozmetika, 1955, szeptember-oktober, 6—7 (венг.)

Лабор. исследования показали, что использование алкилсульфонатов вместо ранее применявшегося в венгерской пром-сти катализатора FAG при расщеплении говяжьего жира по Твитчелю позволяет достигнуть той же глубины расщепления в 2 раза быстрее. В. Игнатущенко

6976. **Дистилляция жирных кислот. Витка** (Zur Destillation der Fettsäuren. Wittka F.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 11, 290—291; № 12, 330—331 (нем.)

Обзор конструкций дистилляционных аппаратов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 6406. Г. Ш.

6077. **Дистилляция жирных кислот. Ли** (Trends in fatty acid distillation. Lee C. A.), Chem. Engng, 1956, 63, № 7, 189—194 (англ.)

Обсуждаются различные приемы разделения жирных к-т (смеси ~45% стеариновой и ~55% пальмитиновой к-т с небольшими кол-вами олеиновой к-ты и низших гомологов). Показаны преимущества и недостатки различных узлов схем и пути их усовершенствования. Начало см. РЖХим, 1957, 43098. О. Сладкова

6078. **Хроматография в промышленности жиров. Звольский, Редлих** (Chromatografie v tukovém průmyslu. Zvolský K., Redlich P.), Průmysl potravin, 1955, 6, № 11, 559 (чешск.)

Показана возможность разделения хроматографич. методом 7 чистых жирных к-т (лауриновой, миристиновой, пальмитиновой, стеариновой, масляной, линолевой и эруковой). М. Юржина

6079. **Окисление олеиновой кислоты окисью ртути. Варламов В. С.,** Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, 1957, вып. 16, 109—112

Окисление олеиновой к-ты (I) (кислотное число 198,5; йодное число (ИЧ) 90,5) окисью ртути, взятой в кол-ве 1 моля окиси на 1 моль к-ты, осуществляли при нагревании и перемешивании в атмосфере CO_2 до 180° (всего 10 час.) и затем охлаждали до ~ 20°. Полученную массу обрабатывали разб. HCl для разложения образовавшихся Hg-солей I, промывали водой и высушивали под вакуумом в атмосфере CO_2. При р-ции выделяется металлич. Hg. Установлено, что окисление происходит в направлении образования гидроксильных групп, что приводит к получению оксикислот. Незначительное понижение ИЧ (74,7) показывает, что окисляются преимущественно группы $-CH_2-$, а не $-CH=CH-$, что объясняется большой активностью атомарного O, а также и большим числом метиленовых групп. И. Вольфензон

6080. **К анализу линолевой и линоленовой кислот. Францке, Итрих** (Zur Analytik der Linol- und Linolensäure. Franzke Cl., Ittrich G.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 17, 477—478 (нем.; рез. англ., франц. исп.)

Обзор методов определения линолевой и линоленовой к-т: 1) по продуктам окисления ненасыщ. жирных к-т, 2) бромированию. А. Емельянов

6081. **Точки затвердевания некоторых бинарных смесей производных стеариновой кислоты. Сасин, Батт, Сасин** (Solidification points of some binary mixtures of derivatives of stearic acid. Sasin George S., Butte Walter A., Jr, Sasin Richard), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 2, 76—77 (англ.)

Определены точки затвердевания бинарных смесей: стеариновая к-та (I)-амид I; I-нитрил I; I-1-октадеканол; нитрил I-амид I. Ошибка определения ⩽0,1°. И. Вольфензон

6082. **О получении пищевого саломаса повышенного качества. Якубов М. К.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 7, 12—15

Проведенными опытами подтверждено влияние влажности водорода (I) и т-ры гидрогенизации на образование саломасного запаха и специфич. вкуса гидрогенизированных жиров. Указано, что применение относительно сухого I (влажность 4—4,4 *г/м³*) уменьшает возможность побочных р-ций и повышает избирательность гидрогенизации. Малый избыток I при большой степени диспергирования понижает скорость протекания побочных р-ций и способствует получению саломаса без специфич. вкуса и запаха. Максим. диспергирование I способствует селективной гидрогенизации по непредельным к-там и глицеридам. Дезактивизация катализаторов (никелевого и медно-никелевого) замедляется при применении I с пониженной влажностью. А. Емельянов

6083. **Влияние триглицеридного состава жира на его всасывание. Исмаилов М. Н.,** Докл. АН УзССР, 1957, № 3, 61—65 (рез. узб.)

Изучалась всасываемость говяжьего жира (в скобках указан процент высокоплавких триглицеридов) (30), олеоговяжьего (5), маргарина (17) и сливочного масла (14). Найдено, что с увеличением в жире высокоплавких триглицеридов всасываемость его понижается. Маргарин, изготовленный из гидрогенизированного хлопкового масла, по всасыванию приближается

сливочному маслу. Для повышения пищевой ценности говяжьего жира необходимо снизить в нем кол-во высокоплавких триглицеридов. И. Вольфензон

6084. **Обогащение растительных жиров витаминами. Челиковский** (Vitaminování rostlinného tuku. Čelikovský Jaroslav), Průmysl potravin, 1955, 6, № 12, 590—594 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Описаны результаты двух заводских опытов по витаминизации растительного масла (М) концентратом витамина А (I), содержащим 300 000 м. е. в 1 *г*. Чистота и биологич. активность концентрата проверялась спектрофотометром. Концентрат добавляли к М из расчета содержания 25 м. е. I в 1 *г* готового продукта. Опыты показали: 1) вкусовые свойства витаминизированного М не отличались от невитаминизированного; 2) распределение I в готовом продукте оказалось достаточно хорошим; 3) общие потери I в произ-ве и после 2 месяцев хранения готовой продукции составили 20% от первоначального кол-ва, в том числе 8—9% производственных потерь. Е. Шнайдер

6085. **Октадекадиеновые кислоты шортингов и маргаринов. Сринивасан, Браун** (Octadecadienoic acids of shortenings and margarines. Sreenivasan B., Brown J. B.), J. Amer. Oil Chemist's Soc., 1956, 33, № 8, 341—344 (англ.)

Определено содержание линолевой к-ты в типичных шортингах и маргаринах и изучена природа других содержащихся в них октадекадиеновых к-т. Приведена методика исследования. Найдено, что эти жиры содержат 25—40% *транс*-моноэтиленовых к-т, 2—8% линолевой к-ты и практически одинаковые кол-ва 9,12-*цис*, *транс* или *транс*-, *цис* и изолированных *цис*, *транс*-изомеров линолевой к-ты. При исследовании применен спектрофотометрич. метод. Г. Фрид

6086. **Исследование устойчивости маргарина во время хранения на складе. Гофман** (Margarinok tartóssági vizsgálata tárolás alatt. Hoffmann Géza), Olaj, szappan, kozmetika, 1955, szeptember-október, 3—6 (венг.)

Показана необходимость микробиологич. анализа маргарина (М) на всех стадиях его произ-ва. Эксперим. данные (приведены в таблице) показывают, что для продления гарантийного срока хранения необходимо обеспечивать правильный жировой состав М, а также наиболее благоприятный температурный и световой режим хранения. В. Игнатущенко

6087. **Точка плавления гидрированного арахисового масла. Фюллер** (Der Schmelzpunkt des Oleum Arachidis hydrogenatum Ph. Helv. V. Füller W.), Pharm. acta helv., 1956, 31, № 2, 104—107 (нем.; рез. англ., франц. итал.)

Показано, что установленная в Швейцарской фармакопее т-ра плавления гидрированного арахисового масла 38—41° неправильна. Эта т-ра в действительности соответствует т-ре начала каплеобразования, определяемой по Уббелоде. Предложено для жиров, вазелинов, а также для парафинов и восков определять т-ру начала каплеобразования, так как она лучше характеризует т-ру неустойчивой формы. А. Зеленецкая

6088. **Подготовка воды для маргарина. Сергеев А. Г.** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 7, 11—12

Обсуждаются мероприятия по предупреждению загрязнения воды минер. маслом и продуктами его распада по удалению из воды газов и различных хим. в-в, а также по уничтожению в ней микроорганизмов. А. Емельянов

6089. **Новое в химии ланолина. Дитрих** (Progres récents dans la chimie de la lanoline. Dietrich Paul), Inds parfum. et cosmet., 1957, 12, № 5, 177—180 (франц.)

Обзор работ, посвященных изучению состава ланолина. Библ. 28 назв. Е. Смольянинова

6090. **Исследование восков. Фукс** (Untersuchungen über Esterwachse. Fuchs W.), J. prakt. Chem., 1956, 4, № 1—2, 1—18 (нем.)

Обзор работ автора по воскам. Описан метод определения аналитич. характеристики восков и синтетич. соединений посредством непрерывного измерения электропроводности реакционной смеси. Этим способом быстро и надежно определяются: число омыления, кислотное, эфирное, скорость р-ции и точка равновесия обычных и темно окрашенных восков. Описаны хроматографич. способ разделения смеси натуральных восков и синтез высших нормальных жирных к-т от C_{22} до C_{34} с четным числом атомов C. Даны схема синтеза пентакозановой к-ты, рисунки аппаратов, ИК-спектры нормальных карбоновых к-т и графики результатов исследований. Г. Шураев

6091. **Воск сахарного тростника. Торричелли** (La cera di canna da zucchero. Torricelli G.), Ind. vernice, 1957, 11, № 1, 8—10 (итал.)

Физические и хим. свойства воска сахарного тростника характеризуются следующими данными: т. пл. 68—80°, d_{15} 0,963—0,985, число омыления 27—135, кислотное число 9,6—23,4, йодное число 19,8—31,5; растворимость (в %) в различных р-рителях. Упомянутые показатели сильно изменяются от способа извлечения воска — органич. р-рителями или горячей водой. По своим технич. свойствам воск сахарного тростника почти идентичен пчелиному. А. Верещагин

6092. **Воск сахарного тростника. II. Осветление неочищенного воска сахарного тростника. Джоши, Махаскар, Кулкарни** (Sugarcane wax. Part II. Bleaching of crude sugarcane wax. Joshi B. N., Mahaskar V. V., Kulkarni A. B.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, 13, № 11B, 812—814 (англ.)

Изучена эффективность применения ацетона, активированного бентонита или угля, H_2O_2, Na_2O_2, HNO_3 с H_2O_2, $KClO_3$, H_2CrO_4 и $K_2Cr_2O_7$ с H_2SO_4 для осветления воска сахарного тростника (выход 80—90%), полученного экстракцией лигроином (т. кип. 150—170°) шламов после отжима сока. Лучшие результаты получены с $K_2Cr_2O_7$ и H_2SO_4 (выход ~ 80%). С. Кустова

6093. **Изучение восков. XII. Химическое видоизменение воска сахарного тростника. Хатт, Ламбертон** (Studies in waxes. XII. The chemical modification of sugarcane wax. Hatt H. H., Lacberton J. A.), Austral J. Appl. Sci., 1956, 7, № 3, 224—232 (англ.)

Изучено значение хим. видоизменений воска сахарного тростника для полировки. Улучшенные эфиры восков получаются при добавлении двухосновной алифатич. к-ты к отбеленному тростниковому воску и этерификации смеси гликолем. Предыдущее сообщение см. Proceedings Queensland Soc. of Sugar-Cane Technologist. 20 th Conference, 1953, стр. 29 В. Белобородов

6094. **Адсорбционное разделение восков и продуктов окисления парафина. III. Шпенглер, Хауф** (Über die Adsorptionstrennung von Wachsen und Paraffin-Oxydationsprodukten III. Spengler G., Hauff G.), Fette, Seifen, Anstrishmittel, 1955, 57, № 7, 474—478 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

На модельной смеси показана возможность колич. определения парафина хроматографированием на силикагеле и элюированием CS_2. Модельная смесь состояла (в *мг*): 100 парафина, 100 стеариновой к-ты, 50 нонадеканона, 50 октадеканаля, 50 стеаринстеарилового эфира, 50 стеарилового спирта, 50 оксистеаринового — γ-лактона. Такая смесь может быть количественно разделена применением ряда р-рителей: петр. эфир для элюирования парафина, CCl_4 для эфиров и кетонов, $CHCl_3$ для спиртов и CH_3OH для к-т. Найдено, что в р-рах высокомолекулярных углеводородов, спиртов и эфиров в CS_2 показатель преломления

изменяется с конц-ией линейно. Мол. вес анализируемых в-в не сказывается заметно на показателе преломления и колич. анализ можно производить на основе кривой показателя преломления. Кол-во карбоновых к-т в смеси определяют адсорбцией на силикагеле, предварительно обработанном CH_3COOH (1%-ный р-р в CS_2). Сначала вместе отделяются углеводороды, спирты и эфиры, а затем в виде отдельной фракции к-ты. Разделение эфиров к-т и оксикислот и спиртов осуществлено количественно на активированном угле. На этом адсорбенте разделяются эфиры насыщ. и ненасыщ. к-т. Разработанные на модельных смесях методики разделения предложено применять для технич. продуктов — восков и окисленного парафина. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 36176. Н. Маньковская

6095. Способы быстрого определения содержания шерстяного жира. Орсак (Gyors gyapjúzsírtartalom megállapítási módszerek. Ország Mihály), Magyar textiltechn., 1955, № 7, 258—260 (венг.)

Описаны 3 способа быстрого определения содержания шерстяного жира в заводских условиях. Приводится подробная методика. Эти способы позволяют точно и быстро определить содержание шерстяного жира на всех стадиях мойки шерсти. В. Игнатущенко

6096. Характеристика фильтров для воска. Джэксон (Optimum performance of wax filters. Jackson T. M., Jr), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 3, 143, 145, 147, 192, 193, 201, 203 (англ.)

Обсуждение конструкций и способов монтажа различных фильтров для фильтрации расплавленных натуральных восков и очистки восковых эмульсий. В. Б.

6097. Производство мыла в КНДР. Ким Чон Ин (우리 나라 비누 공업의 제문제 김 종 인), 과학과 기술 (과학편), Квахак ка киоуль (хвахак — пхен), 1956, № 3, 17—26 (кор.)

6098. Производство мыла по Маццони. Лантери (The Mazzoni process of soap-making. Lanteri A.), Chem. Age India, 1956, 7, № 1, 97—99 (англ.)

Перечислены технологич. достоинства и экономич. преимущества данного способа: 1) возможность использования дешевого сырья с обеспечением 90—100% β-фазы, обладающей моющей способностью, в 5 раз превышающей Ω-фазу и превосходящую последнюю также по пенообразующей способности, твердости и блеску, 2) возможность изготовления наполненных и ненаполненных мыл с содержанием от 30 до >80% жирных к-т, а также прозрачных мыл без добавления глицерина, сахара и т. п., 3) устойчивость мыла против прогоркания вследствие отсутствия атмосферного влияния в процессе его высушивания, 4) однородность продукта, обеспечивается автоматизацией процесса, 5) экономия рабочей силы, пара и электроэнергии, 6) экономия душистых в-в при произ-ве туалетного мыла, вследствие известной дезодорации мыла в вакуум-аппарате, 7) общая высокая культура произ-ва. Г. Фрид

6099. Замена пищевых жиров в мыловаренной промышленности. Штейн (Inlocuirea grăsimilor alimentare folosite în industria săpunului. Stein Sandu), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 1, 6-9 (рум.)

Указаны источники сырья, могущего заменить пищевые жиры в мыловаренной пром-сти, а именно: отходы жирных к-т от рафинации растительных масел, кож, кипок, костей, касторовое масло, очищ. нафтеновые к-ты, талловое масло, синтетич. жирные к-ты, полученные окислением парафина, алкиларилсульфонаты, алкилсульфонаты, сульфаты вторичных спиртов жирного ряда, сульфированные моноглицериды синтетич. и природных жирных к-т, а также к-т канифоли или нафтеновых к-т. На з-де Стелла синтетич. жирные к-ты $C_{10} — C_{20}$ разделяют на фракции $C_{10} — C_{14}$ и $C_{14} — C_{20}$, из которых первая содержит синтетич. жирные к-ты, близкие по свойствам к кокосовому маслу и используется для изготовления туалетных мыл. А. Марин

6100. Применение недистиллированных синтетических кислот в мыловарении. Галинский (Zastosowanie surowych kwasów syntetycznych w mydlarstwie. Gałiński K.), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 4, 169 (польск.)

Сообщается о применении в мыловарении неочищ. синтетич. к-т (СК) состава $C_4 — C_{25}$. Их смешивают с натуральными жирными к-тами (ЖК) в соотношении 2 : 8. Для отбеливания применяют хлорную известь. В мыло добавляют $NaCl$, Na_2SiO_3, NH_4CO_3 и др. Водн. р-ры мыла из СК имеют более высокое поверхностное натяжение, чем водн. р-ры мыла из ЖК. Описаны некоторые технологич. приемы. С. Кустова

6101. Изучение семян *Annona squamosa* Linn. Часть IV. Мылообразующие свойства. Бходжрадж-Найду, Салеторе (Studies on Annona squamosa (Linn) Seed. (Custard apple seed). Part IV. The Soap Making properties. Bhojarj Naidu N., Saletore S. A.), Indian Soap J., 1954, 20, № 6, 141—147 (англ.)

Изучены мылообразующие свойства масла (М) из семян *Annona squamosa* Linn, что было выполнено посредством приготовления различных типов мыл из М в смеси с арахисным и кокосовым маслами по общепринятым схемам мыловаренного произ-ва. Найдено, что жидкое мыло удовлетворительного качества получается при добавке 40% М к смеси касторового и кокосового масел. Часть III см. J. Indian Chem. Soc., Ind. and News Ed., 1953, 16, 179. Н. Любошиц

6102. Нормы при обработке туалетного мыла. Коатти (Norme sulla lavorazione del sapone pilato da toletta. Coatti Guido), Riv. ital. essenze profumi, piante officin., olii veget., saponi, 1957 39, № 3, 141—143 (итал.)

Указано, что пластичность мыла зависит от содержания в нем солей пальмитиновой к-ты и от характера интенсивности механич. обработки при его изготовлении. Даны некоторые практич. советы. Л. Фрейдкин

6103. Сушка туалетной мыльной основы. Вебер (Toilette-Grundseifentrocknung. Weber K. L.), Parfüm. und Kosmetik, 1955, 36, № 1, 16, 19—21 (нем.; рез. англ., франц.)

Перечислены недостатки и причины их возникновения в процессе сушки мыльной основы. Дана краткая характеристика рекомендуемых сушильных аппаратов. Н. Фрумкина

6104. Поверхностноактивные вещества из нефти. Ямада (石油と界面活性剤. 山田省二), 油化學, Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists Soc., 1956, 5, № 2, 1—9 (японск.)

6105. Хлорированные нефтепродукты. V. Синтезы детергентов из монохлорированного керосина и метилнафталина. Кунуги, Кудо (鹽素化石油に關する研究. 第 5 報. 灯油一鹽化物とメチルナフタリン油より洗淨劑の合成. 功刀泰碩, 工藤裕久), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 10, 728—731 (японск.)

Хлорированный керосин конденсировали с 5-метилнафталином: а) в присутствии 0,3 М безводн. $AlCl_3$ при 45° в течение 30 мин.; б) в присутствии кислой глины при 180—200° в течение 3 час. и в) в присутствии 5% $AlCl_3$ и 15% Al_2O_3 или $Al(OH)_3$ при 180° в течение 3 час. Выход алкилпроизводных 75—80, 70—80 и 80—88,6% соответственно. Их сульфировали посредством H_2SO_4 (97—98%) в мол. отношении 3,0—3,5 при 60° в течение 5 час. Выход сульфированного продукта 96—98%. Испытывалось влияние соотношения нафталинов и парафинов в исходном керосине на детергентное дей-

ствие солей полученных сульфокислот. [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 14, 9941i]. Часть IV, см. РЖХим, 1957, 9311.
Katsuya Inouye

6106. **Природа и свойства сульфонатов жирных спиртов. Рихтер** (Wissenswerte Betrachtung über Fettalkoholsulfonate. Richter Rudolf), Chemischreiniger und Färber, 1957, 10, № 7, 100—101 (нем.)

Обзор. Структура, р-ции образования, основные свойства, методы произ-ва и промышленного применения сульфонатов жирных спиртов.
Н. Гарденин

6107. **Изучение фазового состава системы синтетическое мыло — хлористый натрий — вода. Блоккер** (Phase studies of the systems synthetic soap-sodium chloride-water. Blokker P. C.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1955, 32, № 4, 216—220 (англ.)

6108. **Метод определения первичных и вторичных высших спиртов жирного ряда в их смесях. Баширов А. Н., Камзолкин В. В., Сокова К. М., Андреева Т. П.**, Химия и технология топлива и масел, 1957, № 4, 7—11

Метод основан на окислении высших алифатич. спиртов хромовым ангидридом в лед. CH_3COOH. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой вносят лед. CH_3COOH, взятую в 20-кратном размере по отношению к навеске анализируемого в-ва. Колбу нагревают на водяной бане и в нее вносят навеску 2—5 *г*, в которой предварительно определяют гидроксильное и карбонильное числа. Затем при помешивании прибавляют по каплям р-р CrO_3 в CH_3COOH (навеска CrO_3 растворяется в 1—2 *мл* воды и разбавляется 20-кратным кол-вом CH_3COOH) с такой скоростью, чтобы реагирующая смесь оставалась зеленой. CrO_3 берется из расчета 2 моля CrO_3 на 3 моля спирта с 10%-ным избытком. Продолжительность окисления 30—40 мин. Затем реакционную массу разбавляют охлажд. водой (1 *л*), экстрагируют эфиром и, после промывки эфирного р-ра водой, сушки его над Na_2SO_4 и отгонки эфира, определяют карбонильное число. Содержание вторичных спиртов высчитывается по ф-ле: $P_2 = (B_2 - B_1 - 0{,}123\,A)\,100/0{,}734\,A$, где P_2 — содержание вторичных спиртов в мол. процентах в исходной смеси спиртов, B_2 — карбонильное число продукта окисления, B_1 — карбонильное число исследуемого продукта (в *мг* KOH на 1 *г* в-ва), A — гидроксильное число исследуемого продукта (в *мг* KOH на 1 *г* в-ва). Коэф. в расчетном ур-нии найдены эмпирически. Они зависят от выхода к-т, получающихся при окислении первичных спиртов, и выхода кетонов из вторичных спиртов. Содержание первичных спиртов: $P_1 = 100 - P_2$. Метод апробирован на ряде высших индивидуальных спиртов и их смесей. Точность метода $\sim 5\%$.
А. Зеленецкая

6109. **Поверхностное натяжение и поверхностноактивные вещества. Финиция** (La tensioattività ed i tensioattivi. Finizia Antonio), Riv. ital. essenze, profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1956, 38, № 12, 583—587 (итал.)

Обзор. Библ. 6 назв.
А. Верещагин

6110. **О моющем действии алкилполиэтиленоксидов. II. Керен, Рёш** (Über die Waschwirkung von Alkylpolyaethylenoxyden. II. Kehren M., Rösch M.), Melliand Textilber., 1956, 37, № 11, 1308—1312 (нем.)

Описана методика оценки моющих свойств указанных продуктов. Шерстяную ткань равномерно обрабатывают загрязняющей смесью из пигментов (каолин, окись железа, сажа), минер. масла и жира. Промывку образцов производят в стандартных условиях на лаборприборе. Эффективность моющего действия определяют по относительному изменению степени белизны образца. Испытано значительное число препаратов, являющихся производными различных жирных спиртов (с кол-вом атомов C от 8 до 18) и содержащих этиленоксидную цепочку разной длины (со степенью полимеризации от 3 до 25). Часть I см. РЖХим, 1957, 59338.
О. Голосенко

6111. **Определение эффективности промышленных моющих средств для рук при помощи радиоактивных препаратов. Эрделен** (Die Beurteilung der Reinigungswirkung von Industriehandwaschmitteln mit Hilfe von radioaktiven Substanzen. Erdelen Gert), Atompraxis, 1957, 3, № 3, 97—99 (нем.)

Проводились опыты отмывания рук, искусственно загрязненных пастой, содержащей препараты с радиоактивными изотопами. Коэф. относительного удаления грязи (*R*) вычисляется по степени радиоактивного излучения кожи. Приведены составы применявшихся грязей и радиоактивных препаратов и величины *R* в зависимости от кол-ва наносимой на руки пасты и числа последовательных отмываний.
Н. Гарденин

6112. **Возможность организации производства флотореагентов в Болгарии. Герасимов, Русчев** (Възможности за организиране производството на флотационните реагенти у нас. Герасимов Михаил, Русачев Димитър), Тежка пром-ст, 1957, 6, № 3, 33—36 (болг.)

Указано на большое экономическое значение произ-ва флотореагентов (Ф) для некоторых отраслей болгарской пром-сти в особенности для металлургии цветных металлов (Zn, Sn). Перечисляются дешевые источники сырья, на основе которых может быть создано произ-во Ф. Приведены физ.-хим. характеристики некоторых высококачеств. Ф, полученных из доступного и дешевого сырья (отходы некоторых произ-в).
А. Марин

6113. **К вопросу о применении весьма растворимых в воде пенообразователей. Плаксин И. Н., Околович А. М., Раухваргер Е. Л., Шихова-Негинская В. В.**, Тр. ин-та горн. дела АН СССР, 1956, 3, 239—246

В качестве хорошо растворимого в воде пенообразователя (П) исследован советский детергент ДС анионного типа (алкиларилсульфонат Na). Синтез ДС разработан в Ин-те нефти АН СССР. Исследование флотации (Ф) чистых сульфидов и их смесей показало, что ДС обладает по отношению к PbS, $CuFeS_2$ и ZnS не только хорошим пенообразующим, но также и коллектирующим действием. На основании проведенных исследований сделан вывод о перспективности практич. применения весьма растворимых в воде П вообще и ДС в особенности благодаря его недефицитности и низкой стоимости.
М. Липец

6114. **Устойчивость пены и вспенивающая способность пенообразователей. Ямагути** (起泡劑の起泡性並びに泡の壽命について. 山口吉郎), 日本礦業會誌, Нихон когё кайси, J. Mining Inst. Japan, 1956, 72, № 817, 407—412 (японск.; рез. англ.)

Результаты исследования пенообразователей (П), применяемых во флотационной практике (сосновое масло, камфора, камфорное, лимонное и каменноугольное масла и др.). Водн. р-р П наливали в открытый сосуд и пену получали путем поступательного возвратного движения системы из волосяных сит через границу раздела жидкость-воздух. Вспенивающая способность характеризовалась высотой слоя пены в начальный момент и данными, характеризующими кинетику разрушения пен. Сняты кривые «время — высота столба пены».
М. Липец

6115 П. **Способ производства нетоксичных жмыхов касторового масла** (Procédé de fabrication de tourteau de ricin non toxique) [ORGANICO]. Франц. пат. 1109588, 31.01.56

Для устранения токсичности шрота и жмыхов, получаемых при произ-ве касторового масла, их нагревают острым паром при 120° в течение 2 час., после чего шрот и жмыхи можно применять в качестве корма.

В. Красева

6116 П. Фракционирование спермацетового жира. **Брабетс, Главачек, Фриц** (Sperm oil fractionation. Brabets Robert I., Hlavacek Robert J., Fritz Earle) [Swift & Co.]. Пат. США 2730538, 10.01.56

Патентуется получение жидкого воскообразного продукта из неочищ. спермацетового масла (М) и побочного продукта, полученного при горячем прессовании М. Описана технологич. схема противоточной экстракции М сжиженными углеводородами (этан, изобутан, бутан или их смесь, лучше пропан), в соотношении 1 : 20 (или 1 : 25) при 96—102° и давл. 42—49 *кг/см²*. Выделенный из экстракта малоокрашенный продукт содержит жидкие воска с примесью ⩽ 10% глицеридов, 1,0—1,5% свободных жирных к-т, имеет ИЧ 55—65 и меньшую вязкость, чем исходное М. После гидрирования продукт успешно заменяет спермацет в косметике.

О. Сладкова

6117 П. Выделение олеиновой кислоты из смеси жидких жирных кислот. **Яя, Комори, Сигэно** (液體混合脂肪酸よりオレイン酸を分取する方法. 八谷泰造, 小森三郎, 滋野吉廣), Японск. пат. 4281, 15.07.54

100 *г* смеси жидких жирных к-т из рисового масла и 25 *г* $(=CHCO)_2O$ нагревают 20 мин. при 190° в атмосфере CO_2, полученный продукт фракционируют и получают 39,6 *г* олеиновой к-ты, т. кип. 205—210°/5 *мм*, 9,1 *г* фракции с т. кип. 120—140°/0,0001 *мм* (число нейтр-ции 354,8, ИЧ 75,7); 26,3 *г* фракции с т. кип. 241—257°/0,0001 *мм* (число нейтр-ции 429,1, ИЧ 67,6).

Э. Тукачинская

6118 П. Способ разделения жирных кислот (Procédé de séparation d'acides gras) [Union chimique Belge, Soc., An.]. Франц. пат. 1116355, 7.05.56

Для разделения твердых и жидких при +15° жирных к-т применяют изопропиловый спирт в качестве р-рителя, содержащего избыток KOH, небольшого (до 0,9%) кол-ва воды и охлаждение р-ра для кристаллизации образующихся калиевых солей твердых к-т. Конц-ия обрабатываемого жира в реакционной смеси может достигать 40%, охлаждение при кристаллизации калиевых солей твердых к-т несколько <0°, для ускорения омыления жиров следует применять механич. перемешивание. Разделение осадка и маточного р-ра, содержащего жидкие к-ты, регенерация р-рителя и выделение к-т из их солей выполняется общеизвестными приемами.

В. Красева

6119 П. Способ приготовления искусственного масла. **Осиба, Осиба I** (人造バターの製造法. 大芝嘉一 大芝徳子), Японск. пат. 1385, 27.02.56

Для приготовления искусств. масла смесь пастеризованного коровьего молока, твердого жира и растительного масла гомогенизируют под давл. ∼ 1,7 *кг/см²*. По окончании гомогенизации проводят брожение при ⩽ 15°. После промывания водой для удаления водорастворимых в-в, придающих маслу плохой запах и вкус, образующихся в 1-ой стадии брожения, смесь подвергают 2-ой стадии брожения. Для улучшения питательных и вкусовых качеств масла в исходную смесь добавляют витамины B_1 и C_1.

Ю. Ермаков

6120 П. Новый антиоксидант и ингибированный восковый состав. **Робертсон** (Novel antioxidant and inhibited wax composition. Robertson James M.). [The Texas Co.]. Пат. США 2741563, 10.04.56

Патентуется антиоксидант, содержащий бутилоксианизол, пропилгаллат, лимонную и аскорбиновую к-ты. Рекомендованные кол-ва этих ингредиентов несколько колеблются в зависимости от вида жира или материала, которые подлежат стабилизации. Для стабилизации воска применяют напр. 0,0008% смеси (в ч.) 3—6 бутилоксианизола, 0,5—2 пропилгаллата, 0,5—2 лимонной и 0,5—2 аскорбиновой к-ты.

Б. Хомутов

6121 П. Производство твердого, лишенного запаха, мыла из низкосортных жиров. **Аппун** (Manufacture of hard odorless soap from low grade fats and oils. Appuhn Klaus) [Compania Industrial]. Пат. США 2739163, 20.03.56

Патентуется непрерывный способ получения полноценного мыла из низкосортных жиров (отходы при рафинации масел, рыбий жир и жиры морских животных). Жиры расщепляют, полученные жирные к-ты сушат под вакуумом, затем последовательно обрабатывают 2% отбельной земли и 0,2% активированного угля, после чего фильтруют. Жирные к-ты нагревают с безводн. каустич. содой при 300—350°. В результате получается свободное от запаха мыло. Входящие в его состав жирные к-ты имеют более низкое йодное число по сравнению с жирными к-тами исходного жира и более низкий средний мол. вес.

Ф. Неволин

6122 П. Метод приготовления твердого калийного мыла. **Шили, Глинн** (Method of producing solid soap products from potash soaps and products obtained thereby. Sheely Madison L., Glynn Emmett P.) [Armour and Co.]. Пат. США 2738335, 13.03.56

Установлено, что если калийное мыло будет содержать ⩽ 2,5—3,5% H_2O, то оно теряет свою гигроскопичность и может быть выпущено в виде твердых кусков. Для приготовления такого мыла применяются животные жиры без добавки кокосового масла, с титром 43—47°. Технология приготовления: жирные к-ты смешивают в спец. аппарате с соответствующим кол-вом KOH, при нагревании глухим паром. Затем мыло с содержанием ∼ 21% H_2O поступает на охлаждающие вальцы (т-ра охлаждающей воды 2—4,5°). Охлажд. мыло подают в сушилку, где оно подсушивается до содержания 2,5—3,5% H_2O, после чего оно подвергается обычной механич. обработке.

Ф. Неволин

6123 П. Детергентный состав. **Стрейн** (Detergent composition. Strain Bruce) [The Procter & Gamble Co. of Canada, Ltd]. Канад. пат. 510003, 8.02.55

Моющая смесь, состоит из поверхностноактивных солей, полученных из продуктов сульфирования. В их составе должны быть алкильный радикал (12—18 атомов С) и радикал алкилсерной или серной к-ты и полуторакратное по весу кол-во смеси фосфатов, состоящей в основном из триполифосфата Na и 10—35% продуктов термич. разложения Na-триполифосфата, которые получаются при нагревании Na-триполифосфата >100°. Моющая смесь должна содержать также щелочь или карбонат щел. металла для создания в р-рах моющего средства pH 8,8—10,5.

А. Зеленецкая

6124 П. Антисептические детергенты (Détersifs antiseptiques) [D. Med Josef Ellendorf & Co.]. Франц. пат. 1103395, 2.11.55 [Teintex, 1956, 21, № 6, 52 (франц.)]

В состав указанных детергентов, непортящих ткани и лишённых неприятного запаха входят кроме поверхностноактивных и вспомогательных в-в Na-производное толуолсульфобромамина в кол-ве, соответствующем 0,05—5% активного брома по весу детергента.

О. Магидсон

6125 П. Способ изготовления тиоэфиров полиэтиленгликоля. **Олин** (Verfahren zur Herstellung von

Polyäthylenglykolthioäthern. Olin John Frank) [Skarples Chemicals Inc.]. Пат. ФРГ 913773, 21.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 15, 3514 (нем.)]

Соединение ф-лы $RS(R'O)_nH$ (R — алкил с 8—24 атомами C, R' — этиленовый остаток, *n*-2—28) получают конденсацией окиси этилена (I) с *трет*-алкилмеркаптаном, полученным из соответствующего олефина и H_2S в соотношении от 2 : 1 до 28 : 1; лучше от 4 : 1 до 16 : 1. Из 99,6%-ного *трет*-додецилмеркаптана (полученного из триизобутилена и H_2S) и I в присутствии сухого метилата Na при т-ре 165° и давл. ~4,1 *атм* получают *трет*-додецилмонотиоэфир додекаэтиленгликоля, содержащий 4,6% серы, поверхностное натяжение его находится между значениями для технич. белого минер. масла и дистил. воды. Аналогично получают и другие подобные продукты, являющиеся поверхностноактивными в-вами, очищающими и смачивающими средствами. Зеленецкая

6126 П. **Способ получения эмульсии для очистки рук без применения воды. Вебер** (Verfahren zur Herstellung einer zur Händereinigung ohne zusätzliche Verwendung von Wasser geeigneten Emulsion. Weber Helene, geb. Wolf). Пат. ФРГ 948911, 6.09.56

Патентуемую эмульсию типа «масло в воде» получают с применением одного или нескольких гидрофобных органич. р-рителей и мылоподобных или синтетич. смачивающих в-в с применением агар-агара, альгиновой к-ты или ее солей и гидрофильных производных целлюлозы. Содержание сухого в-ва в препарате ~ 3,2%. Препарат позволяет шоферу в пути, в сельской местности, при отсутствии воды, очистить сильно загрязненные маслом и пылью руки, смазав их 5 *мл* эмульсии и вытерев тряпкой. Пример. 150 *г* агар-агара растворяют при кипячении в 10 *кг* воды, охлаждают, не давая застыть, прибавляют при размешивании 100 *г* сульфоната жирного спирта, 3 *кг* перхлорэтилена и, охладив эмульсию, гомогенизируют ее, добавив 70 *г* карбоксиметилцеллюлозы. Ю. Вендельштейн

См. также: Реактив Вайса для определения йодного числа жира 4376. Получение синтетич. глицерина 5485, 5486. Технология полировочных восков 6510. Хим. компоненты японского воска 4818. Сточные воды 5141

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *М. С. Гарденин*

6127. **Анализ глюкозы и мальтозы методом сбраживания торговыми хлебопекарными дрожжами. Морита** (市販パン用酵母を用いる葡萄糖と麦芽糖の分別定量法に就いて. 森田正英), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment Technol., 1956, 34, № 11, 533—537, 37 (японск.; рез. англ.)

Некоторые японские хлебопекарные дрожжи сбраживают мальтозу и глюкозу при брожении по методам Somogyi и Pan только после выдержки 5 *г* свежих дрожжей одной из этих рас. Так, были помещены в 40 *мл* сусла, содержащего 2% мальтозы, и оставлены бродить при 30° на 2—3 часа. После этого активность дрожжей в отношении сбраживания мальтозы и глюкозы сильно увеличилась и суспензия активированных дрожжевых клеток полностью удаляла эти сахара из р-ра в результате брожения указанными двумя методами. Рекомендуется при брожении сусло непрерывно встряхивать. А. Кононов

6128. **Морфология сахарной свеклы, качество стружки и диффузия. Драховская, Шандера** (Morfologie cukrovky, jakost řízků a difuse. Drachovská Miroslava, Šandera Karel), Listy cukrovarn., 1957, 73, № 4, 79—84 (чешск.; рез. русск., нем.)

Кондуктометрич. кривые диффузии пластинок свеклы, нарезанных перпендикулярно оси корня, показали на 25% бóльшую скорость процесса, чем у стружки, нарезанной параллельно оси. Для кормовой свеклы такая разница составила 10%. Такие же исследования были проведены со стружкой мералой свеклы, и со стружкой различной формы и длины. Результаты показаны на кондуктометрич. кривых. Получаемые этим методом диффузионные кривые могут служить характеристикой свеклы и работы резок. Н. Баканов

6129. **Получение сока из свеклы путем разрыва клеток свеклы. Браунелл, Зиминский, Ли** (Recovery of juice from sugar beets by rupture of the beet cells. Brownell L. E., Zieminski S. A., Lee T. H.), Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 8, 314—318 (англ.)

В предварительных опытах было установлено, что в свекловичной стружке, быстро нагретой насыщ. паром, быстро помещенной в пространство с повышенным давлением, а затем с нормальным атмосферным давлением, клетки разрываются и сок извлекается относительно просто. По такой схеме был осуществлен непрерывный процесс получения сока в полузаводском масштабе в Мичиганском ун-те. Сравнительные исследования показали, что качество сока было одинаково с соком, полученным обычным диффузионным способом (доброкачественность 89,7—90,2); после очистки известью и CO_2 доброкачественности соков также оказались одинаковыми (93,3—94,0), скорость фильтрации сока 1-й сатурации, содержание Са-солей и цветность сока 2-й сатурации мало разнились между собой. Г. Бенин

6130. **Ускоренный метод определения редуцирующих сахаров при производственном контроле. Любин Б. О.** (還原糖的快速分析法. Любин Б. О.), 化學世界 Хуасюэ щицзе, 1955, № 7, 344 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1953, 3535.

6131. **Разделение аминокислот диффузионного сока и густого сиропа производства 1954/55 года, методами хроматографии и электрофореза. Павлас, Мелоунова-Хейслерова** (Chromatografické a elektroforetické pozdělení aminokyselin difusních a těžkých šťáv, z kampaně 1954/1955. Pavlas P., Melounova-Häuslerova O.), Listy cukrovarn, 1956, 72, № 2, 35—37 (чешск.; рез. русск., англ.)

Разделение производилось хроматографией на бумаге и электрофорезом. Установлены колебания в содержании аминокислот и амидов в пробах в зависимости от месторождения и условий произрастания свеклы и времени ее переработки; дефекация и сатурация устраняют из диффузионного сока ряд аминокислот. Н. Баканов

6132. **Сушильные установки в сахарной промышленности. Швитер** (Trocknungsanlagen in der Zuckerindustrie. Schwieter Arthur), Z. Zuckerind., 1957, 7, № 5, 209—216 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Библ. 11 назв. Н. Г.

6133. **О тепловом режиме барабанных сушилок. Вернер** (Zur Wärmewirtschaft der Trommeltrocknung. Werner W.), Zucker, 1957, 10, № 13 295—298 (нем.)

Сообщаются нормативы и расчетные ф-лы для определения различных параметров работы барабанных газовых сушилок для свекольной стружки. В частности, даны нормативы для расчета кол-ва и скорости воздуха (основного и добавочного) и газов, т-ры

теплоносителя, ее изменения в процессе сушения, а также производительности 1 $м^3$ барабанов различных размеров, выраженной в суточной выработке сухой стружки. Н. Баканов

6134. **Вибрационные сита в сахарной промышленности. Фрейденберг** (Erfahrungen mit Vibrations-Siebmaschinen in der Zuckerindustrie. Freudenberg Roderich), Z. Zuckerind., 1957, 7, № 5, 225—227 (нем.)

Рассматривается применение вибрационных сит на немецких сахарных з-дах. Описаны технич. затруднения, возникавшие в процессе внедрения этих сит в произ-во. Даны рекомендации по выбору сит и вспомогательного оборудования при проектировании установок для просеивания сахара и рафинированных продуктов. Н. Гарденин

6135. **Образование накипи в пароперегревателе и отложение солей в турбине. Брукнер** (Verkrustung und Versalzung von Überhitzer und Turbine. Brukner Brunolf), Zucker, 1957, 10, № 10, 223—225 (нем.)

Описан случай отложения солей в турбине на одном из сахарных з-дов, несмотря на соблюдения основных правил эксплуатации котельной установки, питавшейся конденсатом выпарной станции. Приведены ф-лы для расчета оптимальной величины pH питательной воды. Отмечено, что эти ф-лы не учитывают влияния структуры металла котла и органич. примесей в конденсате на величину поверхностного натяжения воды и, следовательно, на ее свойство пениться. Рекомендуется устанавливать водоотделитель на паропроводе между котлом и пароперегревателем. Н. Гарденин

6136. **Фракционирование полисахаридов. Эрскин, Джонс** (Fractionation of polysaccharides. Erskine A. J., Jones J. K. N.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 6, 821—826 (англ.)

Описана методика и результаты исследования по извлечению, очистке, фракционированию и определению полисахаридов в семенах или коре растений. Изолированные из вытяжек полисахариды определяются поляризационным методом и после гидролиза — хроматографией на бумаге. Приведены результаты исследования полисахаридов льняного семени и семян *Plantago ovata* и *Plantago arenaria*. Н. Баканов

6137. **Бактериоцидное действие молочной кислоты на некоторые микроорганизмы. Зелинка, Зелинкова** (Baktericidný účinok kyseliny mliečnej na niektoré mikroorganizmy. Zelinka J., Zelinková E.), Prumysl potravin, 1957, 8, № 5, 261—262 (словацк.; рез. русск., англ., нем.)

Установлено, что при помощи 0,25 н. р-ра молочной к-ты при 75° все исследованные микроорганизмы, встречающиеся в крахмале и пищевых продуктах, уничтожались через 15 мин. Этот метод очистки от вредных микроорганизмов рекомендуется для обработки крахмала, входящего во многие пищевые продукты. Н. Баканов

6138. **Исследования йодных реакций крахмала. Холло, Сейтли** (Untersuchung der Jod-Reaktion von Stärke. Holló J., Szejtli J.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 2, 94—98 (нем.)

Описаны методика работы, аппаратура и результаты исследований р-ций картофельного крахмала с J. Н. Баканов

6139. **К вопросу изучения восстанавливающих веществ в кукурузном экстракте. Зелинка, Якаб, Заплетал** (Prispevok k študiu redukujúcich látok v kukuričnom výluhu. Zelinka J., Jakab J., Zapletal J.), Chem. zvesti, 1956, 10, № 8, 536—542 (словацк.; рез. русск., нем.)

Проведено исследование различных образцов кукурузного экстракта в части содержания в них восстанавливающих сахаров с целью качеств. оценки экстракта для ферментативных целей. Отмечается, что содержание редуцирующих сахаров в кукурузном экстракте, полученном современным методом, не может служить показателем его качества. Н. Баканов

6140. **Источники крахмала в колониальных странах. I. Саговая пальма. Джонсон, Реймонд** (Sources of starch in colonial territories. I. The sago palm. Johnson R. M., Miss, Raymond W. D.), Colon. Plant and Animal Prod., 1956, 6, № 1, 20—32 (англ.)

Описана технология получения крахмала и саговой крупы из саговой пальмы (Северное Борнео, Малайя и др.) Дан хим. состав сагового крахмала различных сортов и характеристика их вязкости. Указаны размеры экспорта саговых продуктов. Н. Баканов

6141. **Фильтрация сахарных растворов через среду из гранулированного материала. Рамондт** (Filtration von Zuckerlösungen über ein Medium aus losen Körnchen. Ramondt D.), Stärke, 1957, 9, № 1, 1—4 (нем.; рез. англ.)

Описан принцип работы фильтра с гранулированной фильтрационной средой и результаты его испытания на паточных нейтрализованных сиропах. Приведен результат ситового анализа песочного и каменноугольного наполнения фильтров. При испытании на сиропе с активированным углем фильтр диам. 1,4 *м*, высотой 3,1 *м*, с фильтрующим слоем в 2,0 *м* работал беспрерывно 20,5—21,1 час. и пропустил 78900—81600 *л* сиропа, выделив из него 580—620 *кг* активированного угля, без участия фильтрпрессов. Н. Баканов

6142. **К вопросу о повышенном обезвоживании крахмала при его высушивании инфракрасными лучами. Ширбаум, Ульман** (Zur Frage der Überentwässerung bei der Infrarottrocknung von Stärke. Schierbaum F., Ulmann M.), Stärke, 1957, 9, № 3, 48—50 (нем.; рез. англ.)

В результате многочисленных опытов и составления кривых динамики сушки различных сортов картофельного крахмала подтверждена практич. пригодность метода высушивания проб крахмала ИК-лучами, т. к. обезвоживание до постоянного веса наступает примерно на 8—10-й минуте высушивания; а явление карамелизации лишь после 40 мин. облучения. Н. Баканов

6143. **Электрофорез крахмалов и декстринов. Дакс** (Electrophoresis of starches and dextrines. Dux Eric F. W.), Stärke, 1957, 9, № 3, 51—53 (англ.; рез. нем.)

Исследовалась возможность применения электрофореза для распознавания и анализа крахмала и его дериватов. Изученный способ (приведена методика) пригоден для анализа крахмала и его дериватов, для классификации декстринов, для разделения и последующего колич. определения крахмала, декстрина и простых углеводов, а также для обнаружения кислотных групп, образующихся в щел. набухающих крахмалах. Н. Баканов

6144. **Применение осветляющего реагента Карреза при поляриметрическом определении крахмала. Шаруди** (Anwendung des Klärungsreagens nach Carrez bei der polarimetrischen Bestimmung der Stärke. Sarudi I. (v. Stetina), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1957, 106, № 2, 142—144 (нем.)

Показано, что р-р Карреза дает очень хорошие результаты даже в случаях, когда фосфорновольфрамовая соль оказывается недействительной. Н. Баканов

6145. **Простой метод определения содержания крахмала в батате. Разбор метода определения содержания крахмала по влажности батата. Маэдзава,**

Окубо, Хаякава (甘藷澱粉價の簡易測定法. 水分を測定して澱粉價を推定する方法の檢討. 前澤辰雄, 大久保 增太郎, 早川幸男), 醱酵工學雜誌, Хакко кога ку дзасси, J. Ferment Technol., 1957, 35, № 1, 9—12 (японск.; рез. англ.)

Разработан новый метод определения влаги в бататах с применением ИК-ламп при пониженном давлении. Способ исключает подгорание образца и сокращает время определения до 15 мин. Н. Баканов

6146. **Предварительное исследование производства патоки из пшеничного крахмала. Хонш** (Preliminary work for the manufacture of wheat starch glucose. Honsch W. M.), Stärke, 1957, 9, № 3, 45—47 (англ.; рез. нем.)

Установлено, что из неочищенного от белков и посторонних примесей пшеничного крахмала невозможно приготовить патоку, отвечающую по качеству рыночному продукту. Улучшение качества сырья снижает расход к-ты и осветлителей и повышает качество патоки. Н. Баканов

6147. **Некоторые вопросы по определению качества и по рафинации фруктозного сиропа. Шпачек** (K některým otázkám kvality, zkoušeni a čištění fruktosového syrobu. Špaček Miroslav), Průmysl potravin, 1957, 8, № 6, 320—325 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Рассмотрены методы определения качества фруктозного сиропа (определение сухих в-в и их состав, степени кислотности, содержания золы). Показано, что пикнометрич. и рефрактометрич. методы определения сухих в-в дают неточные результаты, что зависит главным образом от соотношения фруктозы и глюкозы. Поляриметрич. метод так же ненадежен, так как учитывает лишь два этих сахара. Показано, что кондуктометрич. метод определения здесь неприменим. Описаны эксперим. работы по очистке фруктозного сиропа ионообменниками и активированным углем; этот метод очистки обеспечивает получение бесцветных, беззольных сиропов. Н. Баканов

6148 П. **Способ и оборудование для использования жомовых и прессовых вод в свеклосахарном производстве. Шланиц** (Procédé et dispositif de remise en circuit des eaux résiduaires et des eaux d'essorage dans la fabrication du sucre de betteraves. Schlanitz Ferdinand) [Tullner Zuckerfabrik A.-G.]. Франц. пат. 1110173, 7.02.56

Воды с жомовых прессов направляют в резервуар — коллектор и прокачивают через промежуточный сборник с вертикальной перегородкой для отделения грязи и песка, а также для удаления заключенного в воде воздуха, затем через сборник — смеситель, служащий для смешивания со свежей водой; отсюда воду под давлением подают в диффузор для экстракции и, частично, для его промывки. Поступление жидкости в резервуары автоматически регулируется регуляторами уровня по установленному верхнему уровню, а выпуск воды из резервуаров регулируется по установленному нижнему уровню. Для дезинфекции к воде прибавляют реактив (преимущественно гипохлорит натрия — NaOCl), который поддерживает pH в требуемых пределах. Дезинфицирующий реактив добавляют в трубопровод, от резервуара — коллектора на всасывающей стороне насоса на этом трубопроводе. Приведены схемы и описаны рычажные регуляторы, управляющие перекачиванием жидкости в установке для использования жомовых вод. Г. Таращанский

6149 П. **Аппарат для варки крахмала. Мартин** (Starch cooking apparatus. Martin Furman H.) [The Springs Cotton Mills]. Пат. США 2730468, 10.01.56

Аппарат предназначается для заваривания крахмального клейстера при атмосферном давлении. Особенность аппарата заключается в наличии отдельно установленной паровой заварочной камеры, соединенной с баком для клейстера и принудительной циркуляционной системой с центробежным насосом. В заварочной камере пар в клейстер барбатируется через вертикальную дырчатую трубу. Установка снабжается терморегулятором, автоматически управляющим подачей в аппарат пара; возможно применение в аппарате прибора для определения вязкости клейстера и включение этого прибора в автоматич. системы управления подачи пара и работы электромотора циркуляционного насоса. Последние обеспечивают клейстеру постоянную и равномерную его вязкость. Даны схемы устройства аппарата. Н. Баканов

См. также: Методы определения сахаров 4373, 4374, 6185. Хим. очистка выпарных аппаратов 4880. Сточные воды сахарных з-дов 5145. Воски сахарного тростника 6091—6093

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова*

6150. **Использование процессов брожения в промышленности. Каденас-Бергуа** (Las fermentaciones en la industria. Cadenas Bergua Eduardo), Ion, 1957, 17, № 192, 371—374 (исп.)

Обзор. Библ. 28.

6151. **Бродильная промышленность США. Ковач** (Przemysł fermentacyjny w USA. Kovats Jan), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 6, 264—265 (польск.)

6152. **Сообщение о деятельности Научно-исследовательского института бродильной промышленности за 1956 год. Барта** (Zpráva o činnosti Výzkumného ústavu kvasného průmyslu za rok 1956. Barta J.), Kvasný průmysl., 1957, 3, № 7, 159—163 (чешск.)

Приведен список опубликованных в 1956 г. статей, докладов, заявленных патентов и научных заграничных командировок. Изучались вопросы непрерывного брожения, сушки картофеля, произ-ва крахмала и глюкозы, механизации процессов, разработки методов контроля, рационального хранения картофеля и утилизации отходов, произ-ва спирта, дрожжей и крахмала. Сообщается о разработке и патентовании комбинированной переработки картофеля в крахмал и спирт или р-рители, разрешающей одновременно проблему обезвреживания сточных вод крахмального з-да и полного использования отходов (мезги, соковой воды и ямного крахмала). Н. Баканов

6153. **Основы производительности дрожжей. Виндиш** (Die Grundlagen der Leistungsfähigkeit von Hefen. Windisch S.), Branntweinwirtschaft, 1956, 78, № 5, 102—106 (нем.)

При нарушении нормального солевого питания и при наличии в среде сахара дрожжи накапливают жировые в-ва и приходят при этом в неактивное состояние. Помимо жира, дрожжи могут вырабатывать и другие защитные в-ва: спирт, CO_2, органич. к-ты для борьбы с другими микроорганизмами, или антибиотики для более эффективной борьбы с посторонней микрофлорой; оболочка клеток способна к слизеобразованию, что предохраняет дрожжи от высыхания и гибели в неблагоприятных условиях. Хлебопекарные дрожжи длительно размножаются вегетативно с сохранением активности; воздействием ядовитых химреагентов на протоплазму клеток получают мутанты с пониженной дыхательной активностью и усиленной способностью к брожению, что имеет большое производственное значение. Г. Горовиц

6154. Влияние аэрации на рост дрожжей. I, II. Охаси （非流加通氣培養における通氣と酵母増殖との關係. その.1,2 大橋實）,工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 8, 966—970; 970—973 (японск.)

В условиях опыта эффективно продувание (0,6—0,7) · 10^{-3} *M* O_2 на 1 *л* среды в 1 мин. Комбинирование перемешивания и продувания повышает выход дрожжей. Ким Су Ен

6155. Роль мелассы и пропашных культур в производстве спирта. Висневская, Свенцицкий (Udział melasy i roślin okopowych w produkcji spirytusu. Wiśniewska Jadwiga, Swięcicki Andrzej), Przem. rolny PGR, 1957, 2, № 4, 4—16 (польск.)

Обзор. Библ. 34 назв.

6156. Критическая оценка общепринятых способов применения дрожжей на спиртовых заводах. Зеленка (Kritické ocenění běžných způsobů zkvašování a kvasinek používaných v zemědělských lihovarech. Zelenka Stanislav), Kvasný průmysl, 1957, 3, № 4, 81—84 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

На основе опытных данных работы с пивными, хлебопекарными и спирт. маточными дрожжами, а также с дрожжами чистой культуры рекомендуется повсеместное применение чистых культур спирт. дрожжей в спирт. произ-ве. В. Платонова

6157. Расщепление крахмала в процессе спиртового производства. Деккенброк (Zum Problem des Stärkeabbaues während des Brennereiprozesses. Deckenbrock Walter), Branntweinwirtschaft, 1957, 79, № 11, 213—219 (нем.)

Выявлены существенные отличия в ходе процессов осахаривания и брожения в зависимости от применения ячменного солода (ЯС) или грибного солода (ГС). Процессы осахаривания с ЯС, в основном, протекают за первые 10 мин. и практически заканчиваются за 60 мин., причем образуется главным образом мальтоза (~66%), немного глюкозы (~4%), трисахариды (~10%) и олигосахариды. При осахаривании с ГС образуется значительное кол-во глюкозы, мальтозы, три- и олигосахаридов, причем кол-во глюкозы возрастает с продолжительностью процесса, тогда как кол-во остальных углеводов снижается. При использовании ЯС брожение протекает медленно, по мере образования глюкозы из мальтозы, а доосахаривание олигосахаридов начинается только после сбраживания ~1/3 исходной мальтозы в сусле, тогда как при использовании ГС, брожение, также как доосахаривание, протекает с самого начала более интенсивно, благодаря наличию большого кол-ва глюкозы и заканчивается быстрее. В заторе, осахаренном ЯС, содержится меньше непосредственно несбраживаемых углеводов, чем при ГС, однако уже после первых часов брожения наблюдается обратное явление. Г. Ошмян

6158. Борьба с потерями спирта при перегонке. Маслов В. А., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 5, 11—14

Опытами перегонки виноматериала (крепостью 10,2—10,5 об. %), и фракционированной перегонки сырца (крепостью 22,3—33,0 об.%) (на паровом аппарате двойной сгонки шарантского типа) установлено, что потери спирта при любом способе перегонки летом выше, чем зимой. В любых условиях, чем больше скорость перегонки, тем меньше потери. При простой перегонке потери ниже, чем при фракционированной, при последней особенно велики неопределимые потери. Перегонку сырья нельзя затягивать на теплое время года, а при продлении сезона проводить только форсированную перегонку сырца. Необходимо всеми мерами снижать т-ру воды и воздуха в пом., форсировать перегонку сырца до 0,8 *л/мин* (за час-полтора до окончания перегонки уменьшать скорость вытекания струи из спирт. фонаря до 0,35—0,45 *л/мин*), воздушник спирт. фонаря присоединить к спиртоловушке. Г. Новоселова

6159. Выделение и идентификация стерингликозида из виски. Браус, Эк, Мюллер, Миллер (Isolation and identification of a sterol glucoside from whiskey. Braus Harry, Eck J. W., Mueller W. M., Miller F. D.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 6, 458—459 (англ.)

Выявлено, что выпадающий в бутылочном виски осадок представляет собой ситостерин β-*d*-глюкозид (I) характеризуемый следующими свойствами: растворим в пиридине и амиловом спирте: слабо растворим в этаноле, метаноле, бензоле, хлороформе и этилацетате; нерастворим в воде и разб. к-тах и щелочах; оптич. вращение I (в пиридине) $[\alpha]^{25°}D$ 41,6; т-ра плавления ацетилированного I 167°. В спирт. вытяжке из древесины белого дуба также обнаружен I. Приведена структурная ф-ла I. По-видимому помутнение бутылочного виски обусловлено присутствием I, который образуется в ходе произ-ва при взаимодействии жировых в-в зерна и продуктов жизнедеятельности дрожжей в процессе перегонки и за счет I, экстрагируемого из клепки при выдержке сырого виски в дубовых бочках. Г. Ошмян

6160. Определение различных органических веществ, добавленных в виски. VII. Спектрофотометрическое определение карбамида. Про, Нелсон, Матерс (Determination of distinctive organic materials added to whisky as markers. VII. Spectrophotometric determination of carbamide. Pro Maynard J., Nelson Raymond A., Mathers Alex P.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1957, 40, № 1, 309—315 (англ.)

Описан метод определения содержания карбамида в виски путем осаждения р-ром ксантгидрола, растворения образовавшегося диксантилкарбамида в H_2SO_4 и спектрофотометрич. определения при 430 *мμ*. Для построения калибровочной кривой используют р-ры, содержащие до 60 *γ/г* диксантилкарбамида. Метод позволяет определять содержание карбамида от 4 до 10 *γ/г*. При добавлении 10 *γ/г* карбамида к пробам виски, не содержащим его, определено в среднем 99,2% добавленного кол-ва. Часть VI см. РЖХим, 1957, 62401. Г. Новоселова

6161. Изучение механизированного способа производства искусственного сакэ. Часть I. Выбор культуры плесневых грибов и среды для ее культивирования глубинным способом. Инда, Носэ, Йосида （合成清酒の香味液醸造の機械化化に關する研究. 第1報. 麹菌の選擇及びその培養について (要約). 飯田茂次, 能勢擊三郎, 吉田弘）, 日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan, 1956, 51, № 4, 81—82 (японск.)

Подобраны три штамма аспергиллов, обладающих высокой амилолитич. активностью. В качестве субстрата выбран р-р, содержащий (в %) соевого казеина 0,5, рисовой муки 1,0, KH_2PO_4 0,5—0,7, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,5—0,7 при начальном pH 6,0. Ким Су Ен

6162. Наличие и происхождение орнитина в сакэ. Такахаси, Носэ （清酒中の Ornithine の確認並びにその生因に就て. 高橋暲, 能勢惟一）, 醗酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1957, 35, № 5, 167—170, 15 (японск.; рез. англ.)

Изучением азотистых в-в сакэ, особенно пептидов, выявлено наличие в их составе орнитина (I) в виде пептида и в свободном состоянии. Установлено, что I образуется в сакэ из аргинина под воздействием аргиназы койи в ходе процессов брожения. Г. Ошмян

6163. Успехи хроматографического метода анализа. I. Применение хроматографии для исследования сакэ.

Акияма (クロマトグラフ分析法の成果. I. 清酒に對する分析成果. 秋山裕一), 日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew. Japan, 1955, 50, № 10, 39—47 (японск.)

6164. **Извлечение многоатомных спиртов из сброженных дрожжами сред. Роксберг, Спенсер, Саланс** (Recovery of polyhydric alcohols from yeast fermentations. Roxburgh J. M., Spencer J. F. T., Sallans H. R.), Canad. J. Technol., 1956, 34, № 5, 248—253 (англ.)

Исследован способ извлечения глицерина, *d*-арабита, эритрита и маннита из сред, сброженных погруженными культурами осмофильных дрожжей, из которых одни образуют в основном глицерин и *d*-арабит, а другие — эритрит и небольшие кол-ва маннита. После первичного осветления подкисленной бражки выпаривали воду, добавляли горячий спирт, отделяли фильтрованием осадок камеди и обесцвечивали фильтрат активированным углем. Эритрит и *d*-арабит легко выкристаллизовываются из спирт. р-ра на холоду и отделяются фильтрованием. После отгона спирта, при атмосферном давлении, извлекают из остатка глицерин методом вакуум-перегонки. Маннит кристаллизуется вместе с эритритом и отделяется методом фракционированной кристаллизации. Упомянутые многоатомные спирты извлекали из синтетич. сред при разных колич. соотношениях компонентов и спирта и установили предельные выходы продуктов. См. также РЖХимБх, 1957, 15297. Г. Ошмян

6165. **К вопросу повышения качества пива. Плуценник** (W sprawie poprawy jakości piwa. Płóciennik Jan), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 5, 197—200 (польск.)

Рассматриваются организационно-технологич. мероприятия, направленные на повышение качества вырабатываемого в Польше пива. Г. Ошмян

6166. **Современные методы анализа солода и их значение для пивоваренной и солодовенной промышленности. Хейльмейер** (Die moderne Malzanalyse als wichtige Aussage für Brauer und Mälzer. Heilmeier Franz), Brauwelt, 1954, B, № 103—104, 1522—1525 (нем.)

6167. **Определение содержания компонентов горьких веществ хмеля. Булгаков Н. И., Шмидт Л. Г.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та пивовар. пром-сти, 1957, вып. 6, 67—87

Дается критич. разбор методов анализа хмеля Вельмера, Форда и Тайта, Уолкера и Гастингса, а также метода Винге и Иенсена (ОСТ 528) и результатов определения горьких в-в хмеля по этим методам. Рекомендуемая модификация метода Уолкера и Гастингса: высушивание мягких смол (МС) ведется по способу Вельмера с добавлением определения твердых смол (ТС). Навеску измельченного хмеля (10 *г*) экстрагируют 10—20 мин. встряхиванием с безводн. метиловым спиртом (I), экстракт фильтруют и после добавления 2%-ного водн. р-ра NaCl экстрагируют 4 раза петр. эфиром (II), отгоняют последний при 70° и остаток взвешивают. Вес остатка, умноженный на 100, дает процентное содержание горьких к-т и МС на воздушно-сухое в-во, которое затем пересчитывают на сухое в-во. А. Емельянов

6168. **Пивоваренные дрожжи в свете современных научных данных. Кречмер** (Die Bierhefe im Lichte neuer Forschungsergebnisse. Kretschmer Karl Fr.), Brauwelt, 1955, 95, № 103—104, 1719—1726 (нем.)

С помощью микроманипулятора можно получать триплоидные и тетраплоидные дрожжевые клетки с большим числом хромазом. Эти культуры дрожжей состоят обычно из клеток больших по размеру с большей ферментативной активностью и иными производственными признаками. В процессе жизнедеятельности дрожжи быстро поглощают из питательной среды витамины и стимуляторы роста и тем самым препятствуют развитию посторонней микрофлоры. Однако при дображивании в стадии лагерного хранения пива происходит автолиз дрожжевых клеток с обогащением среды продуктами распада белков, пантотеновой к-той и ниацином, что способствует развитию микроорганизмов — вредителей пива, в том числе и сарцин. Прямые опыты не подтвердили предположения о происхождении сарцин из дрожжевых клеток. Наблюдалось образование цепочек стрептококков из тетрад сарцин, что подтверждает высказывания Шимуэлла о тождественности *Streptococcus damnosus* и пивоваренной сарцины. Библ. 33 назв. М. Плевако

6169. **Участие CH_3COOH и CO_2 в биосинтезе пивных дрожжей и образование дрожжами веществ, вызывающих помутнение пива при хранении. Веселов И. Я., Покровская Н. В., Рылкин С. С.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та пивовар. пром-сти, 1957, вып. 6, 141—149

Опытами с радиоактивной уксусной к-той и CO_2, вводимых в сбраживаемое сусло, показано, что 12—28,2% (в зависимости от кол-ва) органич. к-т потребляется на синтез дрожжей. Высокая радиоактивность дрожжей обусловлена C^{14} в метильной или в карбоксильной группе, который обнаруживается в различных в-вах дрожжей, при этом фракция, экстрагируемая петр. эфиром, содержит C^{14} в несколько раз больше белковой фракции. Подсчитано, что относительная значимость органич. к-т в синтезе дрожжей в 100 раз больше значимости аминокислот, белковых в-в и углеводов сусла. Синтезированные клеткой азотистые в-ва при использовании уксусной к-ты при брожении выделяются в сусло и входят в комплекс в-в, образующих помутнение пива при хранении. А. Емельянов

6170. **Скрещивание пивоваренных дрожжей. Оппенорт** (Kreuzungsversuche mit Bierhefen I. Oppenoorth W. F. F.), Brauwissenschaft, 1956, № 4, 106—110 (нем.; рез. англ.)

Скрещивали чистые культуры дрожжей, полученные из одной клетки, выделенной из производственных дрожжей низового и верхового брожения. Гибриды получали по методу Винге при помощи микроманипулятора. Полученные культуры дрожжей изучали по основным признакам: способности сбраживать мелибиозу и образовывать осадок, как это свойственно низовым дрожжам, или давать пылевидные дрожжи, не сбраживающие мелибиозу, как это характерно для дрожжей верхового брожения. Исследование большого кол-ва штаммов, полученных гибридизацией, показало преобладание в гибридах свойств дрожжей верхового брожения; способность сбраживать мелибиозу сохранили единичные штаммы. Библ. 17 назв. М. Плевако

6171. **Образование хлопьев пивными дрожжами. Гиллиленд** (The flocculation of brewing yeast. Gilliland R. B.), Wallerstein Labs Communs, 1957, 20, № 68, 41—71 (англ.; рез. франц., исп., нем.) См. также РЖХим, 1956, 63560.

6172. **Оценка пивоваренных дрожжей. Хельм** (Die Beurteilung von Brauereihefen. Helm Erik), Brauerei, 1957, 11, № 43—44, 266—267 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Разработаны методы оценки дрожжей по их активности и степени бактериальной чистоты. Дрожжи характеризуются по способности к хлопьеобразованию (оседанию), бродильной энергии, скорости брожения и органолептич. показателям. Скорость брожения отдельных штаммов величина не постоянная и зависит от содержания N в дрожжах. Для обнаружения бактериального загрязнения в дрожжах даются практич.

приемы, включающие постановку накопительных культур на трех различных средах; одна из них является элективной для развития дрожжей, две другие ускоряют развитие бактерий. Среды позволяют обнаружить в дрожжах педиококки и различные типы бактерий. Установлены нормы загрязнения и оценки качества семенных дрожжей: 0—5 микробов в 1 *мл* — отличные, 5—100 — хорошие, но дрожжи необходимо проверить при следующем брожении; 100—5000 — дрожжи не следует применять и при содержании 5000 и более микроорганизмов дрожжи необходимо уничтожить. Разрешается применять дрожжи с содержанием $\geqslant 100$ бактерий в 1 *мл*. А. Жвирблянская

6173. **Асептический разлив пива. Якобсон** (Aseptisches Abüller von Bier. Jacobson Baltzar), Brauwelt, 1957, **B97**, № 43—44, 704—710 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан способ «балансированного» разлива пива, применяемый в течение двух лет на пивоваренном з-де Стокгольма. С помощью дополнительного провода поток пива в пластинчатом пастеризаторе остается постоянным, в то время как в разливной машине он может колебаться от 0 до наивысшей производительности. При этом пиво прямо из лагерных бочек можно пропускать через фильтр (сепаратор) и пастеризационный аппарат в разливную машину без применения промежуточной емкости. В 6 тыс. бутылок пива, отобранных от разлитых этим способом 79 тыс., после 75 дней выдержки не обнаружено роста микроорганизмов. А. Жвирблянская

7174. **Химико-технологические методы и оборудование в пивоваренном производстве. Мак-Нил** (Chemical engineering in the brewing industry. McNeile R. A.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1957, **35**, № 3, XXXVIII, XL, XLII (англ.)

6175. **Десять лет развития пивоваренного завода в Ванкувере. Вильямсон** (Ten years of development at Vancouver Breweries. Williamson Allan G.), Canad. Bever. Rev., 1956, **26**, № 2, 24—26, 28, 30 (англ.)

В результате реконструкции создано новое предприятие, оснащенное современным оборудованием и аппаратурой, производительностью 320 000 *гл* пива в год. Приведены 13 фотографий. М. Плевако

6176. **Приготовление и хранение белых сладких вин. Пено** (La vinification et la conservation des vins blancs doux. Peynaud E.), Vignes et vins, 1956, № 52, 11—13 (франц.)

Готовые белые сладкие вина из разных подвалов, хранившиеся в разных условиях, исследовали на присутствие дрожжей. Вина, хранившиеся в дубовых бочках, содержали втрое больше дрожжевых клеток, чем в цементных чанах, облицованных стеклом. До $^1/_2$ всех дрожжевых клеток было живых, даже при содержании SO_2 до 132 *мг/л*. После фильтрации кол-во дрожжевых клеток значительно снижается. Из выделенных дрожжей 40% относятся к *Saccharomyces oviformis*, вызывающих в большинстве случаев забраживание готовых сладких вин. Они образуют хересную пленку и найдены также в шампанском. *Sach. acidifaciens* составляют 26% всех найденных дрожжей, также являются причиной забраживания, но лишь при крепости вин $\leqslant 12°$. *Sacch. ellipsoideus* найдено 16%, они редко являются причиной забраживания вина, почти не встречаются в старых винах. *Sacch. ludvigii* найдены лишь в белых сладких винах, редко являются причиной их забраживания, характерны для сульфитированных соков. Другие виды дрожжей найдены лишь в красных винах. Дрожжи, вызывающие помутнение сухих вин и забраживание сладких, наравне с бактериями снижают качество вина. Охарактеризованы 132 штамма, выделенные из дрожжей винных подвалов. Н. Простосердова

6177. **Применение чистых культур дрожжей в практике виноделия. Фихтер** (Die Verwendung von Reinhefe in der Kellereipraxis. Fiechter A.), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1956, **65**, № 17, 385—390 (нем.)

Описан способ применения чистой культуры дрожжей в виде пасты для сбраживания виноградных и плодово-ягодных соков: небольшого кол-ва пасты достаточно для быстрого получения 5 *гл* засевных дрожжей на пастеризованном соке при $\sim 20°$. Чистая культура дрожжей в виде пасты вырабатывается в научно-исследовательской лаборатории в Веденсвиле (Швейцария); препарат при $+2 - +5°$ в течение 6 недель сохраняет ферментативную активность. Применение чистых культур дрожжей в виде пасты в практике виноделия дало хорошие результаты. Г. Горовиц

6178. **Идентификация винных дрожжей, хранившихся в Японии. I. Гото, Йокоцука** (國内に保存されているブドウ酒酵母の分類. 第 1 報. 外國產ブドウ酒酵母. 後藤昭二, 横塚勇), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1956, **34**, № 11, 537—542, 37 (японск.; рез. англ.)

Старые культуры винных дрожжей, хранившиеся в виде спор, культивировали на свежем виноградном сусле и других средах. При определении 52 образцов дрожжей были отнесены к следующим видам: *Saccharomyces cerevisiae* Hansen — 29 штаммов, *Sacch. cerevisiae* var. *ellipsoideus* (Hansen) Dekker — 14 штаммов, *Sacch. oviformis* Osterwalder — 5 штаммов, *Sacch. fermentati* (Saito) Lodder et Van-Rij — 2 штамма, *Sacch. rosei* (Guill.) Lodder et Van-Rij — 1 штамм. Н. Простосердова

6179. **Действие некоторых инсектицидов и фунгицидов на дрожжевую флору сусла и некоторые компоненты вина. I. Действие некоторых видов на дрожжевые клетки винограда. Пьери** (Intorno all' influenza di alcuni insetticidi ed anticrittogamici sulla flora blastomicetica delle uve, sulla fermentazione dei mosti e su alcuni componenti del vino. Contributo I.— Azione dei diversi prodotti sulla flora blastomicetica delle uve. Pieri Giuseppe), Ann. sperim. agrar., 1956, **10**, № 2, 545—554 (итал.; рез. англ.)

См. РЖБиол., 1957, 41863. М. Г.

6180. **Применение охлаждения при обработке вин и плодовых соков. Джайсин** (The use of refrigeration in the treatment of wines and fruit juices. Gysin W.), Lod. Refrig., 1954, № 681, 444, 445—446 (англ.)

6181. **Фильтрационные материалы. Майер-Оберплан** (Von den verschiedenen Schichten. Meyer-Oberplan M.), Dtsch. Weinbau, 1957, **12**, № 5, 119—120 (нем.)

Популярное изложение принципов фильтрации соков и вин и практич. указания по применению различных видов фильтрационного материала в целях осветления или обеззараживания продукта. Г. Опиян

6182. **Иониты и их использование в виноделии. Малчик** (Umělé pryskyřice jako měniče iontů a jejich využití ve vinařství. Malčík Zdeněk), Vinařstvi, 1957, **50**, № 3, 43—44 (чешск.)

Изучена возможность удаления железа из вина катионитами (KV-1 и SBS) и анионитами (EDE-10). Навеску катионита после набухания в дистил. воде (1—2 часа) промывали 5%-ным р-ром HCl, а затем 2%-ным р-ром KCl или NaCl и водой. Аналогично приготовляли аниониты при использовании 2%-ного р-ра NaCl или KCl и 2%-ного р-ра лимонной или винной к-т. Установлено, что железо успешно извлекает-

ся из плодовых и виноградных вин анионитами и не извлекается катионитами. Ян Сливка

6183. **Использование виноградных семян для осветления вин. Смульская О. П.,** Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 5, 22—25

Измельченные виноградные семена, введенные в вино вместе с р-ром желатина (Ж), обладают более сильным осветляющим действием, чем галлотанин и Ж. Для осветления 1 *гл* вина требуется 130—170 *г* семян (содержащих 5% дубильных в-в) и 4—6 *г* Ж. В вино при 18—20° вводят измельченные, промытые холодной водой и высушенные семена винограда любого сорта. Вино тщательно перемешивают в течение 10—15 мин., добавляют 0,5%-ный р-р Ж и вновь перемешивают. 500—600 *л* вина выдерживают на оклеивающих материалах в течение 2 час. и фильтруют. Осветленное вино имеет высокую степень прозрачности, вкус его не ухудшается, стойкость при хранении более высокая чем при обработке галлотанином. Метод рекомендуется для испытания в произ-ве Г. Н.

6184. **Разделение и количественное определение кетокислот в вине методом распределительной хроматографии на бумаге. Егоров И. А., Борисова Н. Б.,** Биохимия виноделия, сб. 5, 1957, 253—258

См. также РЖХим, 1956, 27590

6185. **Об определении восстанавливающих сахаров. Электролитический метод определения одновалентной меди, выделенной из жидкости Фелинга. Применение этого метода при анализе вин и пищевых консервов. Кланчингг** (Sul dosaggio degli zuccheri riduttori. Determinazione elettrolitica del rame separato come ossidulo dal liquido di Fehling. Applicazione ai vini e alle conserve allimentari. Klantschingg Piero), Ann. sperim. agrar., 1956, 10, № 5, 1405—1415 (итал.; рез англ.)

Описан метод определения восстанавливающих сахаров (ВС) посредством определения Cu^+, выделенной из жидкости Фелинга действием ВС. Полученные результаты сравнены с данными йодометрич. метода. Порцию анализируемого вина предварительно нейтрализуют прибавлением $\sim$2 *г* $CaCO_3$ на каждые 100 *мл* вина и смешивают с 25 *мл* р-ра Фелинга А и 25 *мл* р-ра Фелинга В. Полученную смесь разбавляют водой до 100 *мл*, нагревают до кипения, кипятят 2 мин. и разбавляют водой (100 *мл*). Выделенную Cu_2O отфильтровывают с отсасыванием через фарфоровый тигель SPM А-3 с порами 8μ, промывают 3 раза по $\sim$20 *мл* воды и растворяют в 20 *мл* HNO_3 (смесь 6 *мл* конц. HNO_3 и 14 *мл* воды). Полученный р-р разбавляют водой до $\sim$150 *мл* и подвергают электролизу в течение 30 мин. при 2,5 *в* и 0,6 *а* с применением катода Винклера и вращающегося анода. Приведен также пример анализа пищевых консервов или мармелада. Н. Туркевич

6186. **К исследованию физико-механических свойств шампанской пробки. Платонов И. Б., Фуражкина Н. Е.,** Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 9, 85—87

6187. **Пути улучшения коньячных спиртов из гибридов прямых производителей. Малтабар В. М.** (Кэиле пентру ымбунэтэциря спиртурилор де коньяк дин хибризь продукэторь дирекць. Малтабар В. М.), Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1957, № 3, 43—45 (молд.), Садоводство, виноградарство и виноделие в Молдавии, 1957, № 3, 44—46

Установлено, что поздние сборы винограда гибридных сортов повышают качество и выход коньячного спирта (С). Необходимо снижение содержания в сусле красящих и дубильных в-в, ухудшающих качество С. Для улучшения вкуса С следует быстро отделять сусло от мезги и брожение вести по белому способу. При перегонке гибридного С на шарантских аппаратах (ША) необходимо отбирать головную фракцию в объеме 2,5—3%. На ША при двойной перегонке и кипячения вина в течение 7 час., а сырца 9—10 час., получен С лучшего вкуса и аромата, чем на аппаратах с дефлегмационными тарелками (Писториуса). Г. Новоселова

6188. **Роль дубовой древесины в созревании коньячных спиртов. Шприцман Э. М., Новохатко Д. А.,** Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1956, № 4, 47—50

Хроматографич. исследованием установлено, что таннид дуба состоит из $\geqslant$3 близких по своему строению в-в, хорошо растворимых в спирте и этилацетате. Не обнаружено наличия простейших полифенолов, не участвующих, следовательно, в процессах созревания коньяков. Сахара представлены в-вом, имеющим R_f глюкозы. Исследованием изменений дубильных в-в в течение 10 лет выдержки выяснено, что в экстракте коньячных спиртов дубильные в-ва составляют основную часть, причем их кол-во возрастает только в первые годы выдержки, оставаясь затем почти постоянным в пределах 0,3—0,4 *г/л*. В стеклянной таре кол-во дубильных в-в в коньячном спирте в присутствии O_2 снижается в течение года на 25—30%. В ходе выдержки коньячных спиртов в бочках устанавливается определенное колич. равновесие между экстрагируемыми из клепки дубильными в-вами и окисляемой их частью. Дубильные в-ва играют значительную роль в созревании коньячных спиртов. Г. Опшян

6189. **Столовые и шипучие плодово-ягодные вина. Чаленко Д. К., Малявко З. С., Качановская З. И., Гуревич Н. З.,** Тр. Белорусск. н.-и. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 1, 39—53

Выявлены лучшие плодово-ягодные вина из яблок Антоновка и крыжовника. Для легких, шипучих вин (ШВ) наиболее пригодны яблоки (особенно Антоновка), крыжовник и брусника. Клюквенные виноматериалы в купаже с черничным, брусничным, малиновым и яблочным дали хорошие ШВ (особенно с сахаристостью до 10%). Виноматериалы из малины требуют доработки, из вишни — тяжелы и малопригодны для произ-ва ШВ. Составлены и проверены в произ-ве схемы технологич. режима произ-ва столовых и ШВ. Рекомендуется произ-во плодово-ягодных ШВ на з-дах Белвинтреста. Г. Новоселова

6190. **Безалкогольные ароматные напитки, их история и характеристика. Битти** (Solf drink flavours, their history and characteristics. Beattie George B.), Perfum. and Essent Oil Rec., 1956, 47, № 12, 437—442 (англ.)

Приведены состав орехов кола и рецептуры напитков из них. С. Корэ

6191. **Разработка технологии получения концентрата квасного сусла. Чекан Л. И., Черкасова А. А., Буковский П. И.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та пивовар. пром-сти, 1957, вып. 6, 97—113

В результате лабор. и заводских опытов предложена технологич. схема произ-ва концентратов квасного сусла, представляющих густую сиропообразную жидкость (70—72% сухих в-в) с хлебным ароматом и сладковатым вкусом, хорошо растворимую в теплой воде и выдерживающую хранение в укупоренном виде в течение 7 месяцев при $\leqslant$20°. Применение концентратов в произ-ве кваса обеспечивает работу квасоваренных цехов в осенне-зимний период и ускоряет его изготовление в летние месяцы. А. Емельянов

6192. **Влияние степени сбраживания на органолептические показатели кваса и новый метод определения спирта в квасе. Чекан Л. И., Кипарисова Т. А., Комраз А. М.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та пивовар. пром-сти, 1957, вып. 6, 114—121

Дегустацией (по 5-балльной шкале) образцов кваса, приготовленных в одинаковых условиях, но с различным содержанием спирта (I) (0,2—1,0 вес.%), высшая оценка в 4,7 балла дана квасу с 0,6—0,64 вес.% I; квас с 0,2—0,22 вес.% I признан неудовлетворительным. Установлено, что для нормализации вкусовых качеств квас должен содержать ⩾ 0,3 вес.% I. Предложено снизить т-ру хранения кваса при определении его стойкости с 20°, предусмотренных ГОСТ, до 17°. Приводятся результаты проверки и описание нового метода определения I в квасе с помощью денсиметра, с четвертым знаком после запятой в пределах шкалы 1,0120—1,0230. А. Емельянов

6193 К. **Технология дрожжей. Уайт Джон.** Перев. с англ., М., Пищепромиздат, 1957, 391, стр., илл., 18 руб.

6194 К. **Дрожжевые и спиртовые заводы. Т. II. Технология. Ван-ден-Нортгате** (Levurerie et distillerie. T. II. Technologie. Van Den Noortgaete C. H. Bruxelles — Paris, Ed. «Erasme», 1956, V, 145 p., ill,. 175 fr.) (франц.)

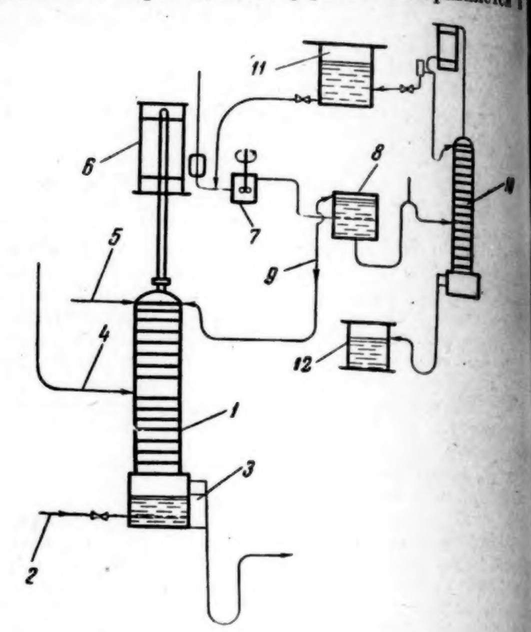
6195 К. **Исследования области перегонки, производства спирта, водок и ликеров, спиртометрии, ареометрии и брагоперегонной аппаратуры. Дюжарден** (Recherches rétrospectives sur l'art de la distillation, historic de l'alcool., de l'eau-de-vie, des liqueurs, de l'alcoometrie, de l'aréométrie, de l'alambic, par l'image. Dujardin Jules. Paris, Dujardin — Saller, 1955, 144 p., ill.) (франц.)

6196 К. **Официальные расчетные таблицы для определения истинной крепости в объемных процентах и объема спиртовых растворов и спирта при 15°. Указания по пользованию спиртомером и таблицами для пересчета объемных процентов в весовые и обратно. Изд. 2-е.** (Reduktionstafeln zur Bestimmung der wahren Stärke in Volumenprozent und des Volumens von Alkohollösungen Spiritus für die Normaltemperatur 15 Grad Celsius. Mit einer Anweisung zum Gebrauche d. Alkoholmeter u. d. Reduktionstafeln sowie Tafeln zur Umrechnung v. Volumen — in Gewichtsprozent u. umgekehrt. 2. Aufl. (Bundesamt Eich— u. Vermessungswesen. Wien, Österr. Staatsdruck. 1955, 63 S. 15.— Sch.) (нем.)

6197 К. **Искусственная очистка вина. Курдгелашвили М. В.** (ღვინის ხელოვნურად გაწმენდა. კურდღელაშვილი მ.), თბილისი, საქ. სსრ მეცნ. აკად. გამ-ბა, 1956, 38 გვ. ილ., 50 კ., Тбилиси, АН ГрузССР, 1956, 38 стр., илл., 50 к. (груз.)

6198 П. **Способ и аппаратура для очистки спиртов. Гино** (Procédé et appareillage pour l'épuration des moûts alcooliques. Guinot Henri-Martin). Франц. пат. 1109190, 23.01.56

Патентуется способ очистки спиртов или водн. р-ров органич. в-в от слаборастворимых в воде летучих примесей (эфиры, высшие спирты, фурфурол) методами: перегонки в колонне, орошаемой сверху потоком горячей воды; последующей обработки дистиллата слаборастворимым в воде р-рителем, способным экстрагировать нежелательные примеси, не извлекая при этом спирт и ему подобные продукты; отвода водн. слоя обратно в верхнюю часть колонны; перегонки слоя р-рителя в спец. колонке с отбором р-рителя из верхней части колонки для повторного использования, а примесей — из нижней части колонки. Перегонная колонна *1* обогревается острым паром по трубе *2*, эпюрат отводится через *3*, очищаемая жидкость поступает в середину *1* через *4*, к вершине *1* подводится через оросительное приспособление *5* горячая вода в кол-ве, соответствующем колич. и качеств. показателям очищаемой жидкости, пары конденсируются в *6*, конденсат смешивается с р-рителем в *7* (10% объема конденсата), декантируется в *8*, водн. слой отводится обратно в *1* через *9*, слой р-рителя направляется в



середину колонки *10*, пары р-рителя отбираются в верхней части *10*, конденсируются, конденсат направляется в сборник *11*, откуда он вновь возвращается в *7*, примеси отбираются из нижней части *10* в сборник *12*. В качестве р-рителей используют серный эфир, изопропиловый эфир, хлористый метилен, метилэтилкетон. Г. Ошмян

6199 П. **Производство газированного напитка. Дени** (Procédé de fabrication d'une boisson gazeuse et boisson obtenue par ce procédé. Denis Joseph). Франц. пат. 1115491, 25.04.56

Сухую измельченную цедру цитрусовых, листья и хмель заливают горячей водой, кипятят 5—15 мин, охлаждают, смешивают с холодным сахарным сиропом, добавляют цитрусовый сок для возникновения самопроизвольного брожения, оставляют бродить 72 часа при 25°, по окончании брожения полученный игристый напиток фильтруют. Примерная рецептура: 15 *г* сухой апельсинной цедры, 5 *г* сухой лимонной цедры, 15 *г* сушеных апельсиновых листьев, 4 *г* хмеля, 300 *г* сахара, 75 *г* апельсинного сока. Выход напитка 5 *л*. Т. Сабурова

См. также: Спиртовое брожение 1783Бх. Созревание коньячных спиртов 2575Бх. Лимоннокислое брожение 3464; 1792Бх. Ректификационные колонны 4889. Сточные воды бродильной пром-сти 5146—5148

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова, А. Л. Прогорович*

6200. **Основные направления в развитии пищевой промышленности. Никкиля** (Elintarviketeknologian suuntaviivoja. Nikkilä Olavi E.), Maatalous, 1957, 50, № 9, 235—236 (финск.)

6201. **Решающее значение правильной технологии. Вейл** (Food technology solves your problems. Vail Gladys E.), J. Amer. Diet. Assoc., 1956, 32, № 1, 13—18 (англ.)

Изложены основные правила заготовки, хранения и кулинарной обработки пищевых продуктов для максим. использования содержащихся в них питательных в-в. Т. Сабурова

6202. **Технология и исследовательские работы по вопросам питания.** **Раушер** (Technologie und Ernährungswissenschaft. Rauscher K.), Wiss. Z. Karl—Marx — Univ. Leipzig, 1956—1957, **6**, № 1, 13—16 (нем.)

6203. **Охлаждение пищевых продуктов.** **Куормби** (The growth of refrigeration. Quarmby Ben.), Food Manufacture, 1957, **32**, № 7, 325—326 (англ.)

Рассмотрено развитие консервирования пищевых продуктов холодом — от применения льда до использования современных скоростных холодильных машин непрерывного действия. С. Светов

6204. **Исследования в области консервной промышленности, проведенные в Польше.** **Пияновский** (Polskie badania z zakresu przemysłu konserwowego. Pijanowski Eugenius), Przem. spożywczy, 1957, **11**, № 8, 321—325 (польск.)

Обзор. Библ. 26 назв. А. П.

6205. **Ядовитые элементы в пищевых продуктах.** **Канахара** （食品中の有害元素. 金原松次）, 薬局, Яккёку, Pract. Pharmacy, 1957, **8**, № 1, 14—16 (японск.)

Указаны роль и действие в организме человека и максим. нормы содержания в пищевых продуктах As, Pb, Cu, Fe, Sn. Норма As в твердых пищевых продуктах 1,4 *мг/кг* (США, Англия, Канада), в жидких 0,14 *мг/л* (США, Англия), 0,1 *мг/л* (Канада), в плодах и овощах 3,5 *мг/кг* (США, Япония). Норма Pb в пищевых продуктах не более 2,56 *мг/кг* (США, Канада), в плодах и овощах 7,15 *мг/кг* (США, Канада), 7 *мг/кг* (Япония). Норма Cu в желатине 30 *мг/кг*, в напитках 0,2 *мг/л* (США), в плодах и овощах 50 *мг/кг* (Канада, Япония). Ю. Козловский

6206. **Химические вещества, применяемые в сельском хозяйстве и пищевой промышленности.** **Хейзлтон** (Agricultural and food chemicals. Hazleton Lloyd W.), J. Agric. and Food Chem., 1957, **5**, № 5, 336—339 (англ.)

В общих чертах изложен план испытания на безвредность для человека и животных хим. в-в, впервые применяемых в пищевой или с. х. пром-сти. Т. Сабурова

6207. **О добавлении к пищевым продуктам посторонних веществ.** **Тейфель** (Artfremde Substanzen als Lebensmittelzusätze in der Sicht des Lebensmittel-Chemikers und -Technologen. Täufel K.), Nahrung, 1957, **1**, № 1, 23—39 (нем.; рез. англ., франц., русск.)

Физиологически неприемлемые в-ва, а также в-ва, действие которых на организм не проверено, должны быть безусловно запрещены. При безвредности добавляемых в-в необходимо проверить, нельзя ли достичь тех же результатов без их применения, или применяя в-ва, содержащиеся в других пищевых продуктах. А. Емельянов

6208. **О хранении проб.** **Ликарж, Шмельхаус** (K otázce způsobu uložení vzorků. Líkař O., Smelhaus V.), Průmysl potravin, 1957, **8**, № 7, 349—350 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Рассмотрено значение правильного хранения отобранных для исследования проб на результаты анализов. А. П.

6209. **Определение состава золы продуктов, содержащих сахара.** **Дюбур** (Détermination de la teneur en cendres des produits sucrés. Dubourg I.), Sucrerie franç., 1954, **95**, № 11, 363—366 (франц.)

6210. **Оценка метода определения количества белков в пищевых продуктах по Джермилло — Бабину — Мусерскому.** **Кацитадзе В. Ф., Зурабашвили М. И.**, Вопр. питания, 1957, **16**, № 4, 81

Проверка точности усовершенствованного метода Джермилло колич. определения белков в пищевых продуктах сравнением с методом Кьельдаля показала, что разница при определении белков этими методами составляет от −0,8 до +3,8%. Метод рекомендуется для внедрения в практику. А. Прогорович

6211. **Значение pH образцов пищевых продуктов, растворенных в различных растворителях.** **Хеллер** (The pH values of food samples diluted with various diluents. Heller C. L.), Lab. Practice, 1957, **6**, № 7, 388—389 (англ.)

Рассматривается вопрос о бактерицидном действии, наблюдаемом при смешивании образцов пищевых продуктов с различными р-рителями, особенно при выдержке их в течение некоторого времени перед посевом на питательные среды. Готовились серии разведений образцов — апельсинный сок, мясной рассол, йогурт, молоко и яичный белок — в различных р-рителях (дистил. вода, фосфатный буфер, вода водопроводная и из артезианских скважин и др.). Значения pH колебались в широких пределах для образцов (3,0—9,2) и для р-рителей (5,6—9,45). Поскольку изменение pH влияет на микрофлору образца и на хим. состав р-рителя, это должно быть учтено при рассмотрении бактериальных стандартов. А. Жвирблянская

6212. **Новые виды жиров для пищевых концентратов.** **Чиненова Э. Г., Минквиц М. Л.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 5, 6—9

Рекомендуется применение при произ-ве концентрата пшенной каши сухого сливочного масла (ССМ) (полученного высушиванием сливок, содержащих 50% сухих в-в, или эмульсии топленого масла в обезжиренном молоке) и гидрожира повышенной твердости (ГПТ), а при произ-ве концентрата каши гречневой — ГПТ и ССМ, а также порошкообразного саломаса с эмульгаторами. Г. Новоселова

6213. **Влияние различных продуктов, входящих в рецептуру супов, на рост бактерий.** **Лонгре, Падем, Уайт, Уэйсман** (Effect of ingredients on bacterial growth in soups. Longree Karla, Padham Rose F., White James C., Weisman Brenda A.), J. Milk and Food Technol., 1957, **20**, № 6, 170—177 (англ.)

Исследованы условия роста *Micrococcus pyogenes* var. *aureus* на курином бульоне, к которому добавляли в различном кол-ве тонко измельченные овощи, мясо и съедобные моллюски. На основании полученных результатов проведены опыты приготовления супов в кафетерии, причем исключение из рецептуры гороха и увеличение содержания томатов, моркови и зеленого сладкого перца дало хорошие результаты. А. Емельянов

6214. **Выбор холодильной установки для пищевого предприятия.** **Нелман** (A basic guide to food refrigeration requirements. Knelman F. H.), Food in Canada, 1956, **16**, № 7, 9—11 (англ.)

Общие сведения о распространенных способах охлаждения и замораживания пищевых продуктов. Приведены ф-лы для приближенных расчетов потребности в холоде. Г. Любовский

6215. **Пищевые отравления, вызванные сальмонеллами.** **Больте** (Bakterielle Nahrungsmittelvergiftungen durch Salmonellen. Bolte A.), Zucker- und Süsswaren-Wirtsch., 1957, **10**, № 3, 103—106 (нем.)

Описаны возможности и случаи заражения сальмонеллами ряда пищевых продуктов, наблюдавшиеся за последние 10 лет в ФРГ. Указаны признаки пищевых отравлений и меры борьбы с ними. В. Гурни

6216. **Кондиционирование, сушка и обеззараживание зерна и крупы токами высокой частоты. Суворов С. С., Румянцев П. Д.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та зерна и продуктов его переработки, 1957, вып. 33, 99—123

Приводятся описания, фотоснимки и схемы высокочастотной сушильной установки и цилиндрич. конденсаторов для сушки и дезинсекции зерна, а также нормы и режимы нагрева и указания по технологии кондиционирования, сушки и обеззараживания зерна, разработанные ВНИИЗ в результате соответствующих опытов. Установлено, что уничтожение клещей и насекомых в зерне ВЧ-токами требует 1—2 мин., при нагреве в зерносушилках (50—55°) для этого требуется 10—30 мин., а при газации — несколько суток.
А. Емельянов

6217. **Типы муки и их использование. Скувхольт** (Flour types and how to use them. Skovholt Oscar), Food Engng, 1957, **20**, № 4, 140, 143—144, 146, 149—150 (англ.)

Рассматриваются хлебопекарные свойства различных сортов пшеничной муки из различных типов пшеницы и их оценка в зависимости от назначения муки (применительно к стандартам США) для хлебо-булочных изделий из дрожжевого теста, для мучных изделий, изготовляемых из теста на хим. разрыхлителях и теста для макаронных изделий. С. Светов

6218. **Исследование муки с посторонним запахом. I. Качественное и количественное определение остаточных количеств фенолов и крезолов. Чарро-Ариас** (Estudios sobre harinas con olores extranos. I. Investigacion y determinacion de residuos fenol-cresolicos. Charro Arias A.), Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, 1955, **94**, N spécial, 184—192; An. Real acad. farmac., 1956, **22**, № 3, 239—254 (исп.)

Анализ продезинфицированной фенолами и крезолами муки показал содержание в ней до 18 *мг/кг* этих в-в. Они стойко удерживаются мукой и иногда сохраняются в ней после 30-дневного проветривания. Не рекомендуется применять их для дезинфекции складов для муки и других продуктов с высокой абсорбционной способностью. Описан метод определения фенолов и крезолов в муке. Г. Вигдорович

6219. **Обнаружение муки мягкой пшеницы** (Ricerca degli sfarinati di grano tenero nelle paste alimentare), Italia e cereali, 1957, **12**, № 4, 187—190 (итал.)

Скорость фильтрации (время фильтрации 50 *мл* болтушки) суспензий муки из мягких сортов колебалась в пределах 5,3—11 мин., для муки из твердых сортов 14—21 мин. Считают, что при скорости фильтрации водн. суспензий какого-либо мучного изделия <14 мин. изделия изготовлены не из чистой муки твердой пшеницы. А. Марин

6220. **Современный рефлектометр для муки и близких к ней белых веществ. Кент-Джонс, Эймос, Мартин, Скотт, Элайас** (A modern reflectometer for flour and near-white substances. Kent-Jones D. W., Amos A. J., Martin W., Scott R. A., Elias D. G.), Chemistry and Industry, 1956, № 50, 1490—1493 (англ.)

Описан прибор Кент-Джонса и Мартина (2-я серия) для измерения яркости муки по отраженному свету. См. также РЖХим, 1957, 39743. В. Базарнова

6221. **О применимости измерения цвета в производстве продуктов из теста. Штаудт** (Über die Anwendung der Farbmessung bei der Herstellung von Teigwarengrieß und Teigwaren. Staudt E.), Mühle, 1957, **94**, № 32, 408—409 (нем.)

Необходимо предварительно установить крупноту крупки на ситах, затем произвести ее размол и определить цвет одним из существующих способов. Для устранения влияния пигментов их удаляют из муки петр. эфиром, а из теста — *н*-бутиловым спиртом, насыщ. водой. Разница в содержании пигментов указывает на окисление их при переработке крупки.
А. Емельянов

6222. **Канадская лаборатория по исследованию зерна. Андерсон, Эйткен** (Canada's Grain research laboratory. Anderson J. A., Aitken T. R.), Cereal Sci. Today, 1957, **2**, № 5, 106—111 (англ.)

6223. **Влияние заражения при хранении нута** (*Cicer arietinum* L.) **и маша** (*Phaseolus radiatus* L.) **насекомыми вредителями. Пингале, Кадкол, Сваминатхан** (Effect of insect infestation on stored bengal gram (*Cicer arietinum* L.) and green gram (*Phaseolus radiatus* L.). Pignale S. V., Kadkol S. B., Swaminathan M.), Bull. Centr. Food Technol. Inst. Mysore, 1956, **5**, № 9, 211—213 (англ.)

Показано, что при хранении при 27° нута и маша, экспериментально зараженных личинками *Bruchus chinensis* L., зерна теряют в весе, уменьшается их всхожесть, понижается содержание тиамина, увеличивается кислотность жира и изменяется состав белка.
Т. Сабурова

6224. **Мукомольная и хлебопекарная промышленность Англии в 1956 г. Амос** (Milling and baking. Amos A. J.), Food Manufacture, 1957, **32**, № 2, 65—69 (англ.)

6225. **Хлеб и вода. Бюре** (Pain et eau. Buré J.), Techn. meunière, 1957, № 61, 1—6 (франц.)

Краткое изложение основ технологии приготовления теста. А. Емельянов

6226. **Грибные ферментные препараты в хлебопечении. Джаканелли** (Enzimi fungali nella panificazione. Giacanelli E.), Selez. tecn. molit., 1957, **8**, № 6, 49—52 (итал.)

Приводятся предварительные результаты опытов выпечки хлеба из муки с выдержкой 0,10, 20, 30, 40 и 50 дней без добавления молочной к-ты и из свежесмолотой муки с добавкой в тесто (в % к тесту) 0,1, 0,2 и 0,5 х. ч. молочной к-ты. Из изготовленных образцов хлеба лучшие органолептич. и физ.-хим. показатели дал хлеб с содержанием 0,1% молочной к-ты.
А. Марин

6227. **Сульфгидрильные и дисульфидные группы белков клейковины и их связь с хлебопекарными свойствами муки. Гольдштейн** (Sulfhydryl- und Disulfidgruppen der Klebereiweisse und ihre Beziehung zur Backfähigkeit der Brotmehle. Goldstein S.), Mitt. Geb. Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1957, **48**, № 2, 87—93 (нем.; рез. англ., франц.)

Блокированием SH-групп клейковины различными добавками устраняют р-цию SH → S—S и улучшают хлебопекарные свойства пшеничной муки. В качестве добавок испытаны аскорбиновая к-та и др.; измерения растяжимости теста велись на экстенсографе Брабендера. А. Емельянов

6228. **Измерение скорости проникновения тепла при выпечке сухарей и печенья. Менгер** (Untersuchungen über die während des Ausbacken in Dauerbackwaren herrschenden Temperaturverhältnisse. Menger A.), Brot und Gebäck, 1957, **11**, № 7, 150—155 (нем.)

Установлены три стадии перехода теста в печенье: 1) нагревание до т-ры кипения воды (на скорость проникновения тепла влияет т-ра печи, объем теста и степень его разрыхления); 2) испарение воды, на скорость которого влияет влажность мякиша и проницаемость поверхностного слоя печенья; 3) образование коричневого цвета, имеющее значение для некоторых видов печенья, зависит от теплоемкости сухого в-ва. Т-ра, до которой прогревается тесто, является функцией его влажности или влажности

клина. Она значительно возрастает >100—110° после уменьшения влажности до ~12—15%. А. Емельянов

6229. **Автоматически регулируемое замораживание хлебо-булочных изделий. Кобл, Мердо** (Freezing baked goods automatically. Cauble J. L., Murdough R. S.), Baker's Digest, 1956, 30, № 2, 56—59 (англ.)

Замораживание хлебо-булочных изделий получает в США дальнейшее развитие в связи с усовершенствованием непрерывно действующей, автоматически регулируемой холодильной установки, способной с большой скоростью производить одновременное или раздельное замораживание различных продуктов. Производительность такой установки (с туннелем 18,3 *м* длины, 4,3 *м* ширины и 3,4 *м* высоты) составляет >3500 батонов хлеба или до 6000 мелкоштучных изделий в час. Приведена характеристика и температурный режим установки. Проведенными ранее опытами замораживания хлеба было установлено, что лучшими условиями сохранения свежести хлеба являются возможно быстрое охлаждение его до примерно −7° и дальнейшее хранение его при −18°. В условиях данной установки было определено, что т-ра −6, 7° внутри хлеба, завернутого во влагонепроницаемую обертку, достигается в течение 90 мин. пребывания его на конвейере. Размораживание хлеба должно быть произведено наиболее быстро с доведением т-ры до 18° (черствение хлеба наиболее интенсивно происходит при т-ре в пределах от −7° до 18°). Оптимальными условиями размораживания являются: т-ра 38°, относительная влажность 50%, миним. скорость движения воздуха 61 *м/мин.* С. Светов

6230. **Меры борьбы с картофельной болезнью хлеба. Молдовяну** (Noi măsuri eficace şi practice pentru combaterea îmbolnăvirii pîinii de «intindere». (Boala cartofului). Moldoveanu Gh.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1956, № 12, 8—11 (рум.)

Приводится описание методов борьбы с картофельной болезнью хлеба, рекомендуемых А. Д. Пумпянским (Картофельная болезнь хлеба и мероприятия по ее предотвращению. Пищепромиздат, 1955). А. Марин

6231. **Производство бисквитов поточным методом.—** (Versatile biscuit factory.—), Food Manufacture, 1955, 30, № 12, 487—491 (англ.)

Описано оборудование высокомеханизированной бисквитной ф-ки, выпускающей бисквиты поточным методом. Организация работы отличается большой гибкостью, оборудование легко переключается с одного ассортимента на другой. Т. Сабурова

6232. **Влияние процесса выпечки на уничтожение сальмонелл в некоторых кондитерских изделиях, содержащих яичный белок. Найт, Коппок** (The influence of the baking process on the destruction of salmonellae in certain baked products containing egg albumen. Knight R. A., Coppock J. B. M.), Roy. Soc. Promot. Health. J., 1957, 77, № 8, 528—532 (англ.)

Опытными выпечками и бактериологич. анализом изделий, в рецептуру которых включены яичные белки, зараженные *Salmonella thompson* и *aberdeen*, показано, что в обычных условиях выпечки эти микроорганизмы были уничтожены в различных сортах кекса и меренг. А. Емельянов

6233. **Влияние потемневших зерен пшеницы на качество муки. Андерс, Феллер** (Einfluß gebräunter Weizenkörner auf die Mehlqualität. Anders E., Feller K.), Mühle, 1957, 94, № 36, 463—464 (нем.)

Проведены определения содержания золы в зерне и муке, цвета муки, кол-ва и качества клейковины, всхожести зерна 3 образцов пшеницы: 1) с содержанием 16% зерен, потемневших в результате самосогревания, 2) той же пшеницы, но после удаления потемневших зерен, 3) одних только потемневших зерен. Установлено, что примесь потемневших зерен ухудшает качество клейковины и цвет муки. А. Емельянов

6234. **Новый пищевой продукт и оборудование для его производства. Йовелл, Хейвигхорст** (New product — new process. Yowell Hillman, Havighorst C. R.), Food Engng, 1957, 29, № 4, 70—71, 90 (англ.)

Описана технология переработки фиников для получения гранулированного продукта, применяемого в США при изготовлении смесей для кексов. Приведена схема размещения оборудования и 4 фотографии. С. Светов

6235. **Ферментация бобов какао. Суэйн** (Cacao fermentation. Swain T.), Chemistry and Industry, 1957, № 18, 543—545 (англ.)

Обзор. Библ. 25 назв. Т. Ермакова

6236. **Консистенция шоколада. Кох** (Die Konsistenz der Schokolade. Koch J.), Gordian, 1957, 57, № 1359, 16, 18 (нем.)

Консистенция шоколада (Ш) определяется главным образом наличием масла какао (МК) и воды. Излишняя влага создает грубую структуру, но повышает точку плавления Ш, что благоприятно в тропич. условиях. Определение точки плавления жира в Ш дает возможность контролировать наличие посторонних жиров. При смешивании МК с другими жирами изменяется консистенция Ш. Изучая влияние различных жиров, входящих в состав Ш, на структуру его, консистенцию и т-ру плавления можно получать Ш, пригодный для различных климатич. условий. Т. Ермакова

6237. **Растворимые углеводы в сырье шоколадной промышленности. I. Олигосахариды ферментированных бобов какао. II. Олигосахариды орехов и миндаля. Талер** (Die löslichen Kohlenhydrate einiger Rohstoffe der Schokoladenindustrie. I. Mitt. Die Oligosaccharide der fermentierten Kakaobohne. II. Mitt. Die Oligosaccharide von Nüssen und Mandeln. Thaler H.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und- Forsch., 1957, 105, № 2, 73—77; № 3, 198—200 (нем.)

Методом хроматографии на бумаге определяли кол-во растворимых сахаров в ферментированных бобах какао различных сортов. Во всех пробах найдена стахиоза (<1%), не всегда присутствовали рафиноза (<1%) и сахароза, фруктоза обнаружена лишь в 3 пробах, следы глюкозы — в двух. Различными методами были исследованы ядра орехов на содержание редуцирующих и нередуцирующих сахаров. Методом хроматографии на бумаге в ядре орехов найдены: стахиоза (за исключением грецкого ореха, где обнаружены ее следы), рафиноза (отсутствует только в кокосовом орехе), сахароза (содержится во всех орехах в достаточном кол-ве), следы глюкозы и фруктоза (последняя только в лесном орехе и арахисе). В. Гурни

6238. **Конширование шоколадной массы** (Over de uitwerking van het concheren van chocolademassa. A. J.), Cacao, chocolade, suikerwerken, 1956, 24, № 1, 8—11 (гол.)

Конширование шоколадной массы на конш-машине (КМ) с круговым движением гранитного катка за 24 час. уменьшило величину частиц до 0,7—0,8 μ, а на КМ с возвратно-поступательным движением катка до 1,28 μ и через 72 час. до 0,78 μ, (тоже при замене гранитного катка полым металлич. луженым). Улучшение аромата и вкуса шоколадной массы достигается только длительной обработкой возвратно-поступательным движением катка КМ. К. Герцфельд

6239. **Поточный способ производства маршмеллоу и нуги.—** (Marshmallow and nougat-non-stop.—), Food Engng, 1957, 29, № 4, 104—107 (англ.)

Описаны установки (приведены схемы) для непрерывного приготовления маршмеллоу и нуги. Отмеренные кол-ва кукурузной патоки, сорбита, сахара и на-

бухшей желатины перемешивают в смесителе с помощью горизонтальной 3-лопастной мешалки (250 об/мин.). Для перекачивания массы применяют трубу с электрообогревом для предупреждения оседания желатины. Производительность установки для маршмеллоу 1633 *кг/час.* «Фрепп» и сахарный р-р («боб») при приготовлении нуги готовят раздельно. «Фрепп» готовят в непрерывнодействующем смесителе (патока в течение ~45 мин. смешивается с пенообразователем) производительностью 909 *л/мин.* Сироп (сорбит, сахар, мед и вода), уваренный до т. кип. 115—127°, непрерывно смешивают с «фреппом», добавляют краску, жир, вкусовые и ароматич. в-ва. Готовую массу подают в отливочную машину и на глазировку. В. Никифорова

6240. **Автоматическая упаковка кондитерских и других пищевых продуктов. Либиг** (Automatisches Verpacken von Süßwaren und anderen Lebensmitteln. Der Zwang zur Kleinpackung — Material und Arbeitsmethode. Liebig A. Walter), Verpackungsrundschau, 1956, 7, № 11, 604—605; Rev. internat. chocolat., 1956, 11, № 8, 359—360 (нем.)

Описан автомат для расфасовки пищевых продуктов Transwrap-Maschine тип 125 фирмы Hansella-Werke. Фотоэлектрич. управление обеспечивает точность дозировки. Производительность, в зависимости от вида упаковки и продукта, 25—60 пакетов в 1 мин. (размер пакетов 60—180 × 60—180 *мм*). Приведен перечень пищевых продуктов, пригодных для автоматич. упаковки и упаковочных материалов. Обслуживает машину 1 человек. Уход за машиной сводится к минимуму, т. к. все части ее закрыты, смазка централизована. Н. Токмачева

6241. **Борьба с загаром яблок. Холл** (Control of apple scald. Hall E. G.), Food Preserv. Quart., 1957, 17, № 1, 2—6 (англ.)

Изучены условия, способствующие и препятствующие развитию загара при холодильном хранении яблок. Установлено, что загар вызывается скоплением в ткани плодов и в окружающей атмосфере летучих ароматич. в-в, выделяемых яблоками. Изучение хим. состава и влияния на плоды указанных в-в показало, что гексилацетат вызывает загар яблок. Обработка плодов перед закладкой на хранение дифениламином полностью устраняет последующий загар. Проверяется возможность применения дифениламина с точки зрения его токсичности для человека. Понижение содержания O_2 в окружающей атмосфере до 2% уменьшает развитие загара. Укладка плодов в ящики, выстланные полиэтиленовой пленкой, понижает содержание O_2 и создает внутри ящиков атмосферу, благоприятствующую сохранению плодов. Завертывание плодов в бумагу, пропитанную минер. маслом ($\geqslant$ 15% масла), препятствует развитию загара. Т. Сабурова

6242. **Определение степени зрелости зеленого горошка. Цорн** (Wann sind Schotenerbsen pflückreif? Zorn Christa), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1956, 41, № 6, 127—130 (нем.)

Обсуждаются вопросы применимости текстурометра для определения консервной стадии зрелости зеленого горошка и зависимости полученных результатов от конкретных условий. Т. Сабурова

6243. **Теоретические обоснования предварительного охлаждения плодов и овощей. Хикс** (Theoretical considerations on the precooling of fruit and vegetables. Hicks E. W.), Refrig. J., 1957, 10, № 8, 35—38 (англ.)

Приведены примеры теоретич. расчетов скорости охлаждения плодов холодным воздухом. Следует учитывать способ укладки плодов в ящики, форму и размеры ящиков, способ укладки штабелей и теплоту, выделяемую плодами при дыхании. Т. Сабурова

6244. **Изоляция деревянных плодохранилищ с искусственным охлаждением. Роу** (The insulation of timber cool rooms for the storage of fruit. Rowe A. L.), Refrig. J., 1955, 9, № 6, 9, 11 (англ.)

Отмечается расширение использования в США мелких плодохранилищ непосредственно при плодовых садах. Описаны конструкции и методы изоляции стен плодохранилищ указанного типа, обусловливающих бóльшую рентабельность хранения. Т. Сабурова

6245. **Опыты по хранению картофеля. Фишних, Тилебейн** (Neue Erkenntnisse über die Lagerung von Kartoffeln. Fischnich O., Thielebein M.), Kartoffelbau, 1956, 7, № 7, 136—138; № 8, 158—159 (нем.)

Изучены способы хранения картофеля в подземном овощехранилище в спец. боксах с естественной и принудительной вентиляцией с применением различных материалов для изоляции стен и потолка в отдельных отсеках плодохранилища. Приведены кривые зависимости колебания т-ры внутри овощехранилища от т-ры наружного воздуха и изменений т-ры картофеля. Сортировки по качеству в поле немедленно после уборки, а не в овощехранилище, значительно сокращают последующие потери картофеля при хранении. Картофель значительно лучше хранится и позже прорастает в боксах с принудительной вентиляцией. Приведено описание конструкции боксов и способов их разгрузки. Т. Сабурова

6246. **Способы производства картофельного порошка (сухого картофельного пюре). Яницкий, Невярович, Риве, Древняк** (Metody produkcji proszku ziemniaczanego (purée). Janicki J., Niewiarowicz A., Rieve I., Drewniak E.), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 6, 239—244 (польск.; рез. русск., нем., франц.)

Обзор. Библ. 34 назв. А. П.

6247. **Сохранность маринованных огурцов в упаковке из полиэтилена. Олер** (Haltbarkeit von Gewürzgurken in Polyäthylenbeuteln. Ohler), Verpackungsrundschau, 1956, 7, № 10, 518 (нем.)

Часто наблюдаемое появление мути в рассолах огурцов при их продолжительном хранении в упаковке из полиэтилена объясняют молочнокислым брожением, вызванным проникновением через полиэтилен бактерий из воздуха. С. Свердлов

6248. **Химико-технологическое сортоиспытание зеленого горошка для консервной промышленности Белоруссии. Калер Л. Б., Крутелев Ф. М., Барановская В. А., Манцеводо Н. И.**, Тр. Белорусск. н.-и. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 1, 34—38

Исследованы сорта зеленого горошка, предложенные для промышленного размножения Государственной комиссией по сортоиспытанию, и сорта, рекомендуемые ВНИИКОПом. Приводится перечень рекомендованных для зон консервной пром-сти Белоруссии перспективных сортов. Г. Н.

6249. **Химико-технологическое исследование томатов с целью отбора наиболее пригодных сортов для консервной промышленности Белоруссии. Калер Л. Б., Барановская В. А., Манцеводо Н. И.**, Тр. Белорусск. н.-и. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 1, 24—33

Приведены данные урожайности и хим. состава томатов различных сортов. Рекомендованы для цельноплодного консервирования мелкоплодные сорта: Малютка 101/2, Белорусский 225, С-948 и Гибрид Л-302; для произ-ва томатного сока и других томатопродуктов — высококачественные и высокоурожайные сорта: Маяк 12/20—4, Белорусский 225, Гибрид 244, Гибрид 256, Гибрид 119, Гибрид 53/9—11, Штамбовый 5 и Превосходный 176. Г. Новоселова

6250. **Использование различных видов растительных масел при изготовлении овощных консервов. Грживо В. С., Немец С. М., Архангельская А. П., Берх М. С.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 4, 17—20

Результаты опытов показали, что применение нерафинированных растительных масел при изготовлении овощных консервов дает хорошие результаты. Дегустация этих консервов перед закладкой на хранение и после хранения в течение 12 и 42 месяцев показала, что все консервы, за исключением образцов, приготовленных с соевым гидратированным, горчичным и салатным маслами, имеют хорошие органолептич. оценки. Указано, что при применении нерафинированных масел в производственных условиях необходима предварительная гидратация их. И. Вольфензон

6251. **Новые виды консервов из грибов и овощей. Калер Л. Б., Барановская В. А., Шиндлер Э. Г.**, Тр. Белорусск. н.-и. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. I, 5—10

По питательности грибы равноценны овощам и плодам. Грибы содержат сахар и гликоген. Белорусским н.-и. ин-том пищевой пром-сти разработаны рецептуры и технологич. режим изготовления ряда грибных консервов. В зависимости от вида консервов разработаны режимы стерилизации от 25—40—25 до 25—60—25 мин. при 116° и 2 *атм* противодавления. Для консервов Винегрет с грибами оптимальный режим 25—10—25 мин. при 116° и 2 *атм*. Г. Новоселова

6252. **Получение натуральных и купажированных соков из овощей и дикорастущих ягод. Калер Л. Б., Шапиро Д. К., Манцеводо Н. И.**, Тр. Белорусск. н.-и. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. I, 11—23

Разработаны технологич. схемы произ-ва высококачеств. натуральных морковного и свекольного соков, пюре и сока из клюквы и брусники, голубичного пюре, морковно-клюквенного напитка и свекольно-клюквенного сока. Г. Н.

6253. **Определение осадка в плодовых и ягодных соках. Назарова А. И.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 5, 37—39

Разработан весовой метод определения осадка в соках. 50 *мл* сока оставляют на 30—40 мин., после оседания грубых взвешенных частиц сок сливают на высушенный фильтр диам. 8—10 *см*, затем на тот же фильтр переносят осадок, промывают на фильтре 3 раза (~100 *мл*) горячей дистил. водой (для удаления к-т, сахаров и солей). Осадок с фильтром сушат при 95—100° до постоянного веса и вычисляют кол-во осадка. Приведены результаты определения кол-ва осадка в различных соках. Г. Новоселова

6254. **Металлические примеси в плодовых соках. II. Природа некоторых медьсодержащих комплексов в яблочном соке. Тимберлейк** (Metallic components of fruit juices. II The nature of some copper complexes in apple juice. Timberlake C. F.), J. Sci. Food and Agric., 1957, 8, № 3, 159—168 (англ.)

Установлено, что медь образует комплексные соединения, главным образом с яблочной к-той сока (и в незначительных кол-вах с аминокислотами). С фенолами медь образует растворимые комплексы при значениях pH сока, способствующих переходу Cu^{2+} в Cu^{+} и осаждению меди и частично деградировавших фенолов. Часть I см. РЖХим, 1957, 59574. Г. Новоселова

6255. **Виды бомбажа в консервной промышленности. Часть II. Грабакова-Звоничкова** (Rozlišeni bombáží v konservárenském průmyslu. Čast II. Hrabáková-Zvoničková Alena), Obaly, 1956, 2, № 2, 41—44 (чешск.; рез. русск., англ.)

Показано, что в большинстве случаев бомбаж плодовых и овощных консервов вызывается развитием микробов при недостаточной стерилизации или негерметичности банок. Часть I см. Obaly, 1955, 1, 7. Об анализе бомбажных газов см. РЖХим, 1954, 18572 Т. Сабурова

6256. **Изучение технологии производства сока и сквоча из плодов пассифлоры. Прутхи, Лал** (Studies on the technological aspects of the manufacture of passion fruit juice and squash. Pruthi J. S., Lal Girdhari), Chem. Age India, 1955, 6, № 2, 37—48 (англ.)

6257. **Хранение сульфитированного подслащенного апельсинного сквоча в крупной таре. Сиддаппа, Бхатия** (Bulk storage of orange squash preserved with sulphur dioxide. Siddappa G. S., Bhatia B. S.), Indian Food Packer, 1956, 10, № 10, 11—14; Bull. Centr. Food Technol. Res. Inst. Mysore, 1956, 5, № 15, 354—355 (англ.)

В течение 6 месяцев при 24—30° подслащенный сквоч, содержащий 50% растворимых сухих в-в и 0,035% SO_2, хорошо сохраняется в герметич. металлич. банках, покрытых внутри парафином или пчелиным воском или их смесью. Банки, не покрытые восковым составом, сильно корродируют. Сквоч делается непригодным для употребления. Т. Сабурова

6258. **Быстрый колориметрический метод одновременного определения в цитрусовых соках общего содержания редуцирующих сахаров и фруктозы. Дин** (Rapid colorimetric methods for simultaneous determination of total reducing sugars and fructose in citrus juices. Ting S. V.), J. Agric. and Food Chem., 1956, 4, № 3, 263—266 (англ.)

Применяют феррицианидный метод, причем образующийся ферроцианид, дает с арсеномолибдатом голубое окрашивание и определяется колориметрически. При нагревании испытуемого р-ра в течение 10 мин. при 100° одновременно полностью окисляются глюкоза и фруктоза. При нагревании в течение 30 мин. при 55° фруктоза окисляется полностью, а глюкоза на 11—12%. Отсюда вычисляют кол-во каждого сахара в смеси. При анализе апельсинных соков сравнительное определение сахаров этим и другими методами дает хорошо совпадающие результаты. Т. Сабурова

6259. **Термоустойчивые грибы в производстве виноградных соков. Люти, Феч** (Über das Vorkommen thermoresistenter Pilze in der Süßmosterei. Lüthi Hs., Vetsch U.), Flüssiges Obst., 1956, 23, № 1, 1/4—1/7 (нем.)

6260. **Изучение возможностей производства виноградного сока в Марокко. Патрон, Свинцов, Мишель** (Recherches sur les possibilités de fabrication de jus de raisin au Maroc. Patron A., Swinzow H., Michel F.), Fruits et prim. Afrique Nord, 1956, 26, № 277, 124—131 (франц.)

6261. **Изучение летучих кислот плодовых соков. Мелиц, Матцик** (Zur Kenntnis der in Obstsäften vorkammenden flüchtigen Säuren. Mehlitz Alfred, Matzik Bernhard), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1956, 41, № 11, 227—229 (нем.)

Описаны методы, примененные для исследования соков: яблочного, грушевого, вишневого, земляничного, малинового, смородинного, крыжовенного, ежевичного, виноградного и цитрусового. Т. Сабурова

6262. **Молочная промышленность Московской области. Костыгов В.**, Молочн. пром-сть, 1957, № 8, 11—13

6263. **Буферность молока и молозива. Рао, Дастур** (Buffer value of milk and colostrum. Rao M. Bhimasena, Dastur Noshir N.), Indian J. Dairy Sci., 1956, 9, № 1, 36—43 (англ.)

Установлено, что буферность (Б) молока и молозива выше в кислой зоне, чем в щел., причем в этой зоне Б молока и молозива буйволиц большая, чем коровьего молока. В щел. зоне Б постепенно уменьшается с повы-

шением pH. Максимум Б отмечался при pH 5,1—5,2 в коровьем молоке и 4,9—5,1 в молоке буйволиц. Б кипяченого молока выше, чем сырого. При всех значениях pH Б молозива выше, чем Б молока. Л. Карунина

6264. Оптические свойства молока. Озимов Б. В., Воробьева Л. В., Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1957, **13**, 28—34

Спектры отражения молока (М) и сливок (С) в различных разведениях показывают подъемы в коротковолновой части спектра от 400 до 540 *mμ*, что объясняется отражательной способностью жировых шариков. При разбавлении М и С водой подъемы сглаживаются, а при больших разведениях исчезают. Кривые спектров отражения цельного М и восстановленного М по сравнению с фоном (MgO) имеют максимум при длине волны 400—540 *mμ*. Кривая отражения восстановленного М дублирует кривую цельного М, но на более низком уровне, что объясняется изменением структуры М во время сушки. Наибольший максимум отражения в коротковолновой части спектра дают С, затем цельное М и наименьший ацидофильное М. А. Прогорович

6265. Качество молочных продуктов и перспективы молочной промышленности. Кларк (Quality and the future of the dairy industry. Clark H. C.), Austral. J. Dairy Technol., 1956, **11**, № 2, 93—97, Discuss. 97 (англ.)

Отмечено, что пониженное качество австралийского масла и сыра объясняется худшим состоянием первичной обработки молока на фермах сравнительно с другими странами. Обсуждены мероприятия по технич. переоборудованию фермы и другие вопросы, связанные со стимулированием произ-ва молока высокого качества. Г. Титов

6266. Влияние облученного молока, как среды, на жизнедеятельность молочнокислых бактерий. Головкин Н. А., Черняк Б. И., Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1957, **13**, 3—6

Развитие молочнокислых бактерий в молоке, облученном УФ-лучами от ртутной лампы бактерицидного типа, происходит замедленно и зависит от кол-ва затраченной лучистой энергии на облучение. Воздействие низких т-р (—7°) на облученное молоко не уничтожает бактерицидных свойств, сообщенных УФ-лучами. А. Прогорович

6267. Молоко, ароматизированное плодовыми соками. Ло (Melk met vruchtensmaak. Loo L. G. W. v. d.), Zuivel, 1956, **62**, № 13, 247, 249—250; № 14, 267, 269, 271 (гол.)

Ароматизацию молока плодовыми соками проводят добавлением 1 ч. последних на 9—19 ч. пастеризованного молока. Для получения соответствующего аромата применяют соки, эфирные масла или синтетич. фруктовые эссенции, переносящие условия пастеризации и не снижающие pH молока < 5,1. К. Герцфельд

6268. Влияние оборудования молочно-сборного пункта на микробиологическое загрязнение молока. Свобода, Шалплахта (Vztahy mezi zařízením mléčné sběrny (mléčnice) a mikrobiologickým znečištěním mléka. Svoboda Miloslav, Šalplachta Jaromír), Průmysl potravin. 1957, **8**, № 7, 382—385 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Рассмотрена правильная организация мойки и дезинфекции оборудования молочно-сборного пункта, показана микробиологич. обсемененность молока при правильно и неправильно проводимой дезинфекции. А. П.

6269. Методы оценки эффективности уничтожения спор при заводской стерилизации молока ультравысокой температурой. I. Опыты с водной суспензией спор. Вильямс, Франклин, Чапман, Клегг (Methods of assessing the sporicidal efficiency of an ultra-high-temperature milk sterilizing plant. I. Experiments with suspensions of spores in water. Williams D. J., Franklin J. G., Chapman Helen R., Clegg L. F. L.), J. Appl. Bacteriol., 1957, **20**, № 1, 43—49 (англ.)

Опыты проводили на воде, обсемененной спорами *Bacillus subtilis*. После воздействия ультравысокой т-ры (135°) в течение 3—4 сек. погибали практически все споры. В. Богданов

6270. Подсчет и предварительная идентификация микрофлоры молока на агаре с индикатором. Ричардс, Вандерзант (Enumeration and preliminary identification of the microbial flora of milk with an indicator agar. Richards H. L., Vanderzant C.), Food Technol., 1957, **11**, № 6, 347—348 (англ.)

К 1 *л* стандартного агара, в котором глюкоза заменена равным кол-вом лактозы, добавляют 120 *мг* фенолового красного, 50 *мг* бромкрезола пурпурного и 4,5 *г* сухого обезжиренного молока; устанавливается pH среды 6,8—7,0. По росту на этой питательной среде устанавливают способность микроорганизмов вызывать свертывание или гидролиз белков. При кислой р-ции в результате жизнедеятельности микроорганизмов среда вокруг колонии окрашивается в желтый цвет, при щел. р-ции среда приобретает пурпурный, при нейтр.— красный цвет. При анализе сырого и пастеризованного молока кол-во колоний на этой среде было близким к стандартному агару. В. Богданов

6271. Дальнейшее сообщение об определении титра кишечной палочки в молоке. Клейн (Ein weiterer Beitrag zur Coli-Titer-Bestimmung der Milch. Klein H.), Berliner und münchener tierärztl. Wochenschr., 1955, **68**, № 9, 143—145 (нем.; рез. англ.)

Для указанной цели лучшей средой является бромтимолблаутрипафлавинлактоза-агар, так как на других наряду с бактериями группы кишечной палочки, растут также и другие грамотрицательные бактерии. Начало см. РЖХим, 1957, 67809. Е. Жданов

6272. Определение ксантиноксидазы в молоке с применением хлористого трифенилтетразолия. Зиттл, Делламоника, Кастер, Радд (Determination of xanthine oxidase in milk with triphenyl tetrazolium chloride. Zittle C. A., Dellamonica E. S., Custer J. H., Rudd R. K.), J. Dairy Sci., 1956, **39**, № 5, 522—527 (англ.)

Описан метод определения ксантиноксидазы (КО) в молоке с применением хлористого трифенилтетразолия (I), основанный на восстановлении I в окрашенную (в красный цвет) форму, экстракции его толуолом и спектрофотометрич. определении. Ферментативную р-цию осуществляют в токе N_2, все последующие стадии — подкисление CH_3COOH, экстракция окрашенной формы I толуолом и спектрофотометрирование, проводят в обычных условиях. В цельном сыром молоке обнаружена КО: в обезжиренной части 25 ед/*мл*, а в отстоявшемся слое сливок (25% жира) 140 ед/*мл*. При нагревании обезжиренного молока до 55—75° КО разрушается. Библ. 17 назв. А. Годель

6273. Применение экспресс-метода Хиллига для определения водонерастворимых кислот в свежем молоке. Фриман, Луаллен (Applying Hillig's rapid method for waterinsoluble acids to fresh milk. Freeman T. R., Lewallen W. F.), J. Dairy Sci., 1956, **39**, № 2, 219—220 (англ.)

Для определения водонерастворимых жирных к-т в молоке по методу Хиллига рекомендуется нагревать молоко в течение 30 мин. при 71° для инактивации липазы. А. Орлов

6274. Замораживание и размораживание творога в брусках. Демуров М., Бутин В., Молочн. пром-сть, 1956, № 4, 19—23

Производственные испытания способа замораживания творога в крупных брусках для промышленной

переработки и в мелких (до 1 *кг*) для реализации населению показали, что наиболее желательна расфасовка по 500 *г* при помощи машины, формующей творог в предварительно сложенный пакет пергамента. Для упаковки творога рекомендуются складные картонные коробки из одного целого листа отштампованной бумаги. Коробку необходимо парафинировать. Для завертки брусков творога весом ~ 8 *кг* лучше применять парафинированные крафт-бумагу и посудную бумагу. Лучшие результаты получаются при замораживании жирного творога до −12°, нежирного до −18° и хранении при тех же т-рах. Опыты по размораживанию брусков творога весом 8 *кг* в аппарате системы Шеффера в течение 4,5 час. при средней т-ре подведенной воды 30° показали, что размороженный творог полностью сохраняет свои первоначальные свойства.

А. Прогорович

6275. **Полуавтомат для расфасовки сметаны. Милевич А.**, Молочн. пром-сть, 1957, № 8, 36—38

Подробно описано устройство вновь сконструированного полуавтомата (производительность 2 *т* в смену) для расфасовки сметаны в парафинированные стаканчики. Полуавтомат в 4 раза повышает производительность труда, снижает потери продукта и улучшает санитарные условия произ-ва. Приведены 4 схемы.

А. Прогорович

6276. **Влияние пенициллина на морфологию молочнокислых бактерий в йогурте и закваске. Галеслот** (Invloed van penicilline op de morfologie van yoghurten zuurselbacterien. Galesloot Th. E.), Nederl. melk- en zuiveltijdschr., 1956, **10**, № 1, 64—70 (гол.; рез. англ.)

Найдено, что бактериостатич. конц-ии пенициллина в молоке вызывают типичные морфологич. изменения молочнокислых бактерий в йогурте и заквасках (*Streptococcus thermophilus, S. lactis, S. cremoric, Lb. bulgaricus* и бетабактерии), а также подавление их кислотообразующей способности.

А. Травин

6277. **Производство мороженого в Швеции. Ханнер** (Hilsen fra Sveriges glassindustriers riksförbund. Hanner Eric), Meieriposten, 1957, **46**, № 34, 673—675 (шведск.)

6278. **Производство мороженого в Дании. Лангелунн** (Iskremproduktionen i Danmark. Langelund Johs), Meieriposten, 1957, **46**, № 34, 667—670 (датск.)

6279. **Производство мороженого в Финляндии. Хелениус** (Hilsen fra Jäätelöteollisuus. r. y. Helenius A. V.), Meieriposten, 1957, **46**, № 34, 670—673 (шведск.)

6280. **Качество сгущенного с сахаром и стерилизованного молока при длительном хранении. Гурылев А., Лебедева Н.**, Молочн. пром-сть, 1957, № 8, 23—26

При хранении сгущенного молока с сахаром в течение 6—7 лет при 18—24° пороки вкуса и запаха (стародойный, кисловатый и нечистый) усиливаются, цвет постепенно темнеет и переходит в темно-кремовый или кофейный, консистенция становится неоднородной с повышенной вязкостью, молочный сахар выпадает в осадок и смешивается с белком; молоко, независимо от способа его изготовления, может быть использовано только как технич. брак. При хранении в тех же условиях сгущенного стерилизованного молока как с сахаром, так и без него, установлено, что стерилизованное молоко, хранившееся 2,5 года, по органолептич. показателям не изменилось, а по истечении 6 лет молоко без сахара имело кисловатый вкус, ослабленный аромат и привкус горечи, а молоко с сахаром — ослабленный аромат и нормальный или кисловатый вкус, темно-кремовый цвет и более вязкую консистенцию. К 2,5 годам хранения в стерилизованном молоке без сахара кол-во олова превышало установленную норму. Предельный срок хранения стерилизованного молока без сахара 2 года, молока с сахаром ~3 лет.

А. Прогорович

6281. **Методы контроля кристаллизации лактозы в сгущенном молоке с сахаром. Чекулаева Л. В.**, Тр. Вологодск. молочн. ин-т, 1956, вып. 14, 217—221

Рекомендованы следующие методы контроля массовости и однородности кристаллизации. Для определения массовости кристаллизации рассчитаны средние постоянные отношения для кристаллов лактозы, представленных чаще всего в виде усеченных пирамид: высоты пирамиды к длине ребра нижнего основания, высоты пирамиды к длине ребра верхнего основания и длины ребра нижнего основания к длине ребра верхнего основания. По одному из измерений кристаллов под микроскопом рассчитывались 2 других и объем кристалла. Делением общего объема, занимаемого кристаллами лактозы (0,07 *мм*³), на объем одного кристалла рассчитывалось общее кол-во кристаллов 1 *мм*³ продукта. Однородность кристаллизации может быть оценена коэф. однородности по ф-ле Фигуровского (Фигуровский Н. А., Седиментометрич. анализ, 1948): $U = \Delta a \sqrt{\Sigma n / 2\Sigma n \cdot v^2}$, где U — коэф. однородности кристаллизации, a — размеры кристаллов в μ, Δa — предел размера кристаллов в μ, n — частота кристаллов соответствующих размеров, v — расхождение данного размера кристаллов со средним в μ.

А. П.

6282. **Содержание и потери витаминов в сухом молоке. Давидов Р. Б.**, Вопр. питания, 1957, **16**, № 4, 35—40 (рез. англ.)

В процессе произ-ва сухого молока содержание витаминов понизилось по сравнению со свежим молоком: витамина А (I) на 10%, витамина Е (II) на 22%, тиамина (III) на 5,3% и рибофлавина (IV) на 17%. В сухом молоке, приготовленном в разные периоды года в условиях Западной Сибири, содержание I составляет (в *мг/кг*) 1,12—2,64, в среднем 1,96; II 4,2—6,4, в среднем 5,4; III 1,8—4, в среднем 2,7; IV 9,4—26,2, в среднем 17,88. При хранении молока в герметич. таре при 7—10° в течение 2 лет содержание I снизилось (в %) на 40, II на 20—22, III на 4, IV на 35—37.

А. Прогорович

6283. **Сравнительные исследования процесса созревания сливок, сквашенных чистыми культурами. Томка** (Összehasonlító vizsgálatok az «elkülönített» tejszínérlelési eljárással. Tomka Gábor), Élelm. ipar, Изложены результаты изучения нового способа 1955, 9, № 12, 378—380 (венг.; рез. русск., нем., англ.)

Изложены результаты изучения нового способа произ-ва масла.

Г. Ю.

6284. **Обзор констант молочного жира США. I. Числа Рейхерта-Мейссля, Поленске и коэффициент рефракции. Зерен, Джэксон** (A survey of United States butterfat constants. I. Reighert — Meissl, Polenske, and refractive index values. Zehren V. L., Jackson H. C.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1956, **39**, № 1, 194—212 (англ.)

Исследованы колебания чисел Рейхерта-Мейссля (ЧР-М), Поленске (ЧП) и коэф. рефракции (КР) молочного жира, определяемых при подозрении на фальсификацию молочных продуктов посторонними жирами. Методами статистич. анализа результатов было установлено, что средние колебания констант по месяцам не одинаковы для разных районов. Отмечено, что КР имеет тенденцию к нарастанию при снижении ЧР-М и ЧП. Максимум ЧР-М и ЧП в среднем приходится на конец зимы, а минимум на середину лета. Максимум КР наблюдается в июле, а минимум в марте. ЧР-М колебалось в пределах 24,24—33,55, ЧП 1,12—2,95 и КР 1,4531—1,4557.

А. Годель

6285. Экономическая эффективность производства масла поточным способом. Кац А., Молочн. пром-сть, 1957, № 8, 29—31

Сравнением экономич. показателей обычного и поточного способов произ-ва масла при условии полного использования реально возможной производительности линий установлено, что при поточном способе выработка масла в общем увеличивается в 2,1 раза, а на 1 $м^2$ используемой площади маслодельного цеха в 3,8 раза; производительность труда рабочих маслодельного цеха возрастает в 2,1 раза, а всех рабочих з-да и сепараторных отделений, участвующих в выработке масла, на 80,4%; годовая экономия на 1 з-д составляет 441 тыс. руб. А. Прогорович

6286. Выработка кислосливочного масла. Червяков А., Молочн. пром-сть, 1957, № 8, 31

Режим работы при произ-ве кислосливочного соленого масла поточным способом: т-ра высокожирных сливок 45°, входящей воды 2°, выходящей 4°, т-ра масла, поступающего из первого цилиндра 20°, на выходе 14°, производительность маслообразователя 300—350 *кг/час*. Консистенция получаемого масла эластичная, не крошливая. А. Прогорович

6287. Развитие сыродельной промышленности в Финляндии. Саломаа (Osthanteringens utveckling i vårt land. Salomaa Santeri), Mejeritidskrift, 1956, 18, № 5, 128—134 (шведск.)

6288. Влияние рассола на созревание обезжиренного сыра. Нагасава, Танахаси, Кудзутани (ブライン浸漬が脱脂チーズの熟成に及ぼす影響. 長澤太郎, 棚橋保, 谷葛泰雄), 畜産の研究, Тикусан-но кэнкю, Animal Husbandry, 1957, 11, № 2, 311—313 (японск.)

Для получения обезжиренного сыра с хорошим вкусом, запахом и консистенцией содержание соли в рассоле должно быть 8%. По мере созревания сыра в рассоле содержание белков и жира в нем уменьшается, зольность повышается пропорционально повышению содержания соли; влажность увеличивается в обратной зависимости от конц-ии рассола. Для предупреждения излишнего размягчения поверхности сыра при созревании в рассоле pH последнего должен быть в пределах 4,6—4,9. Ю. Козловский

6289. Об изменениях поверхности мягких сыров и образовании цветной корки под воздействием *Penicillium funiculosum*. Кейллинг, Казали, Савиньяк, Дюбрёй (Sur une altération superficielle des fromages a pate molle et croute fleurie provoquée par «*Penicillium funiculosum*». Keilling J., Casalis J., Savignac G., Dubreuil G.), Lait, 1956, 36, № 355-356, 241—250 (франц.)

Образование фиолетовых пятен на поверхности мягких сыров вызвано плесенью *P. funiculosum*. Эта плесень не устойчива к нагреванию; при содержании в среде 39 *мг* активного Cl_2 споры плесени не прорастают. Оптимальный рост и образование пигмента плесенью наблюдались при pH 4,0—5,0. Споры *P. funiculosum* прорастают быстрее спор *P. candidum*. Источниками *P. funiculosum* могут быть молоко, вода и воздух. Для предупреждения возникновения порока, вызываемого *P. funiculosum*, следует применять массивное обсеменение поверхности сыров спорами. *P. candidum*. В. Богданов

6290. Нейтральные карбонильные соединения в сырах, созревающих с участием плесеней. Морган, Андерсон (The neutral carbonyl compounds in blue-mold type cheese. Morgan M. E., Anderson E. O.), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 3, 253—260 (англ.)

Вкус и аромат сыров, в созревании которых участвует *Penicillium roqueforti*, обусловлен содержанием некоторых метилкетонов. Описан простой метод обнаружения метилкетонов в сырах, основанный на перегонке в вакууме водн. экстрактов из относительно малых навесок сыра (50 *г*) и хроматографич. разделения на бумаге смеси карбонильных производных 2,4-динитрофенилгидразонов. В сырах с типичным вкусом и ароматом во всех случаях были обнаружены ацетальдегид, ацетон, пентанон-2, гептанон-2 и нонанон-2 и ундеканон-2. А. Годен

6291. Случай ослабления кислотообразования у одной расы *Streptococcus cremoris*. Фиган, Хасси (An occurrence of slowness in acid production specific to one strain of *Streptococcus cremoris*. Feagan J., Hussey F.), Austral. J. Dairy Technol., 1957, 12, № 1, 15—17 (англ.)

Наиболее сильное подавление кислотности у *Str. cremoris* C_7 наблюдалось в период январь — май месяцы. При выработке сыра чеддар подавление кислотообразования наблюдалось на ранних стадиях выработки, тогда как у чувствительной расы (MLI) подавление было наиболее отчетливым на стадии чеддаризации. Сыры, в которых имело место подавление развития *Str. cremoris* C_7, были плохого качества. В. Богданов

6292. Новая технология производства качкавала. Гиргинов (Нова технология за добиване на качкавал. Гиргинов Т.), Научн. тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст. Пловдив, 1956, 3, 145—16[illegible] (болг.; рез. русск., англ.)

Разработана технология произ-ва сыра качкавала из пастеризованного овечьего молока с применением закваски из чистых культур. Продолжительность процесса произ-ва сокращается в ~ 2 раза, повышается выход сыра. А. П.

6293. Технологический процесс производства сыра горгонзола. Йичинский (Technologický postup výroby sýru gorgonzola. Jičínský Václav), Průmysl potravin, 1956, 7, № 10, 456—459 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Рассмотрены условия получения молока, его свойства для произ-ва сыра горгонзола и подробно описан процесс его приготовления. Дан обзор наиболее распространенных пороков этого сыра. А. П.

6294. Молочнокислые палочки, выделенные из нормальной и ослизлой корки сыра стильтон. Шарп, Бриндли (Lacotbacilli isolated from the surface of normal and slipcoat Stilton cheese. Sharpe M. Elisabeht, Brindley Marjorie), J. Dairy Res., 1956, 23, № 3, 361—362 (англ.)

Из 32 штаммов, наиболее многочисленными (26 штаммов) были *Lactobacillus plantarum*, относившиеся к серологич. типам C_3 (24 штамма) и P_6 (1 штамм). Остальные штаммы относились к *L. brevis* (4), *L. casei* (1); 2 штамма не изучены полностью. Наличие одного и того же типа молочнокислых палочек в сырах различных з-дов дает основание предполагать наличие общего источника загрязнения. В. Богданов

6295. Приготовление шведского сыра. Беккер (Die Herstellung von Svecia-Käse. Beckert Rolf), Molk.- und Käser.-Ztg., 1956, 7, № 3, 65—66 (нем.)

Краткое описание способа произ-ва. Е. Ж.

6296. Качество голландского сыра в зависимости от сезона выработки. Данилова Л. Ф., Тр. Вологодск. молочн. ин-т, 1956, вып. 14, 185—206

Сыр, выработанный из молока летнего периода, при пастбищном содержании коров и обильном скармливании зеленой массы (до 70—75 *кг* в сутки на корову), быстро созревал (в 2 месяца), но оказался непригодным к длительному хранению вследствие быстрого перезревания. Из летнего молока получен наибольший выход сыра. Молоко осеннего сезона при обильном кормлении животных кормовой капустой оказалось сычужновялым. Выдержка сыра в подвале до 6 месяцев улучшила его вкусовые качества. Сыры зимних

и весенних выработок были высокого качества. Выход сыра в зимний период на 12% меньше летнего, что по-видимому связано с понижением содержания казеина в молоке. А. Прогорович

6297. **Полипептиды и фосфоросодержащие соединения голландского сыра и их связь с процессом созревания. Климовский И., Тихомирова Т., Чекалова К., Шляпникова Н.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 3, 30—32

При созревании голландского сыра образуются фосфополипептиды и простые полипептиды и интенсивно возрастает кол-во органич. небелкового Р (на 390% за 3 месяца созревания). Фосфопептиды сыра характеризуются высоким относительным содержанием Р. Кол-во неорганич. Ф в растворимой части сыра остается на одном уровне, что указывает на отсутствие фосфатазной активности, сопровождающейся разрывом эфирных связей полипептидов с H_3PO_4. Протеолитич. распад молекулы параказеина не происходит до полного освобождения всех аминокислот, составляющих молекулу. А. Прогорович

6298. **Особенности созревания голландского сыра, помещенного в тару. Шергин А. Л.,** Тр. Вологодск. молочн. ин-т, 1956, вып. 14, 161—183

При созревании сыра в таре сырная корка не образуется, упраздняются операции по уходу за ней и связанные с ними потери сырной массы. Влажность сыра при созревании не уменьшается. Установлено более медленное увеличение кол-ва молочнокислых бактерий до момента максимума в результате полной посолки сыра в тесте, а также медленное увеличение конц-ии молочной к-ты и активной и титруемой кислотности. В конце созревания сыра отмечено более высокое содержание молочной к-ты (на 32—39% в пересчете на сухое в-во) и более высокий уровень титруемой кислотности, отнесенной к сухому в-ву (на 50—67° Тернера). В сыре, созревающем в таре, значительно быстрее накапливаются летучие к-ты и продукты расщепления белка. Сыр имеет вкусовые отличия, снижающие его качество: до 3-месячного возраста он сохраняет кислый вкус, переходящий при дальнейшем созревании в нечистый и затхлый. А. Прогорович

6299. **Случай газообразования в американском сыре коттэдж. Бейтсон, Корфилд** (A case of symbiotic gas production in an American type cottage cheese. Bateson M., Corfield E. Anne), Dairy Inds., 1956, 21, № 8, 617—619 (англ.)

Процесс образования газа протекает следующим образом: под воздействием *Pseudomonas* молочный сахар разлагается с образованием HCOOH, последняя разлагается кишечной палочкой с образованием CO_2 и H_2. Источником загрязнения сыра этими возбудителями порока являлось сухое молоко. В. Богданов

6300. **Вопросы санитарии в производстве сыра коттедж. Бойд** (Sanitation problems in the manufacture of cottage chesse. Boyd J. C.), J. Milk and Food Technol., 1957, 20, № 6, 157—160 (англ.)

Обзор. Библ. 13 назв. А. П.

6301. **Молочный завод в Тунисе. Колье** (La Centrale laitière de Tunis. Caulier A.), Rev. gén. froid, 1956, 33, № 5, 453—467 (франц.)

Описание крупнейшего в Тунисе молочного з-да, вырабатывающего пастеризованное и стерилизованное молоко, молочные консервы, сыр и масло. Н. Славина

6302. **Новый способ нанесения защитного слоя на молочные бутылки. Аррандейл, Ро, Кроули** (New thatcher bottle coating process. Arrandale Roy S., Roe Sheldon F., Jr., Growley Eugene), Certified Milk, 1956, 31, № 6, 14—15 (англ.)

Указано, что за 10 недель работы бой бутылок, наружняя часть которых покрыта слоем силикона, снизился на 43%, производительность бутылоразливочной линии повысилась на 4,5%. Обработка бутылок силиконом производится распылительным устройством на конвейере по выходе их из бутыломоечного агрегата. Г. Титов

6303. **Некоторые основные положения очистки и дезинфекции** (Einige Grundlagen zum Thema der Reinigung und Desinfektion. H. L.), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1955, 64, № 23, 453—456 (нем.)

Рассмотрены моющие и дезинфицирующие средства, применяемые для мойки бутылок в молочной пром-сти. А. П.

6304. **Опыты по удалению молочного камня с посуды молочных ферм. Родериг, Клегг, Чапман, Рук, Хой** (Some experiments on descaling farm dairy utensils. Roderig H., Clegg L. F. L., Chapman Helen R., Rook J. A. F., Hoy W. A.), J. Soc. Dairy. Technol., 1956, 9, № 2, 75—80 (англ.)

Микрохимическими анализами установлено, что состав молочного камня (МК) меняется в широких пределах. Лучшим средством для удаления МК с алюминиевой посуды является «Descaler X», содержащий нитрат мочевины. Для очистки от МК поверхности аппаратуры и посуды из нержавеющей стали предлагается бисульфат натрия или фосфорная к-та. Посуду, луженную оловом, изредка разрешается обрабатывать H_3PO_4. Б. Хавкина

6305. **Мясная промышленность Дании. (Впечатления о поездке по стране). Станковский** (Dánsky mäsový priemysel (Poznatky zo študijnej cesty). Stankovský I.), Veterin. časop., 1957, 6, № 3, 247—257 (словацк.)

6306. **Об обескровливании мелкого рогатого скота. Мискарян Н., Ройтберг В., Дегтярев Г.,** Мясная индустрия СССР, 1957, № 4, 23

Внедрение нового способа обескровливания мелкого рогатого скота (см. РЖХим, 1957, 6724) увеличило выход крови от одного животного более чем на 500 *г*, выработка альбумина возросла в > 1,5 раза. Приведен эскиз положения рук рабочего при обескровливании новым способом. В. Долговский

6307. **Опытное хранение мороженого мяса в камере с теплозащитной воздушной рубашкой. Алексеев П.,** Холодильная техника, 1957, № 2, 41—44

Естественные потери говядины, хранившейся в камере с теплозащитной воздушной рубашкой в течение 5,5 месяцев, в весенне-летний период составили 0,59% и баранины — 0,72%. Убыль говядины оказалась меньше нормативной в 1,9 раза и баранины в 1,8 раза и была вызвана теплопритоком не через наружные стены, а через ограждения камеры от смежных камер и от внутренних источников тепла. При автоматич. поддержании одинаковой т-ры воздуха в смежных камерах и в их теплозащитных рубашках убыль в весе мяса не будет зависеть от времени года и по расчетам должна быть ⩽ 0,034% в месяц. В. Долговский

6308. **Автоматизированный аппарат для замораживания пельменей. Курылев Е., Розенгауз В.,** Мясная индустрия СССР, 1957, № 4, 13—16

Сконструированы автоматизированные морозильные аппараты интенсивного действия производительностью 10 *т* в смену, включенные в поточное произ-во пельменей. Морозилка имеет зону охлаждения и зону замораживания, каждая из них охлаждается от своего воздухоохладителя. Т-ра воздуха, циркулирующего в этих зонах, одинакова и составляет —25, —30°. Подробно описан режим работы и принцип действия аппарата. Приведены эскиз и план его расположения в цехе. Внедрение морозильных аппаратов на Ленинградском мясокомбинате в 2,5 раза повысило произ-

водительность пельменного цеха, в 3—4 раза сократило потери веса пельменей и снизило брак при замораживании до 0,1%. В. Долговский

6309. Дегустация блюд из мороженого мяса, направленного на тепловую обработку после оттаивания и без оттаивания. Кочевар (Taste testing frozen meat cooked before and after thawing. Kotschevar Lendal H.), J. Amer. Diet. Assoc., 1956, 32, № 5, 444—449 (англ.)

Рассмотрены вопросы методики и техники органолептич. испытаний мяса. Методы дегустации классифицированы на 2 группы: 1) предпочтения и 2) дискриминации (выявления различия). Методы 2-й группы более надежны и широко применяются в пищевой пром-сти, из них в работе применен триангулярный метод. Органолептич. исследование показало, что разница между блюдами из оттаявшего и неоттаявшего мяса могла быть выявлена лишь сопоставлением совокупности оценок. Блюда из отдельных отрубов, кроме тушеной говядины, жареных свиных отбивных и запеченной свинины, были неразличимы. Оценка вкусовой предпочтительности в общем была в пользу мяса, подвергавшегося тепловой обработке без оттаивания. Г. Любовский

6310. Пересмотр вопроса о полезности мясных экстрактов. Бендер, Вуд (Meat extract — a revaluation. Bender A. E., Wood T.), Food Manufacture, 1956, 31, № 6, 223—227 (англ.)

Указано, что с открытием витаминов повысилась роль экстрактов в диетич. питании. Отмечено, что 2/3 в-в из состава мясных экстрактов не идентифицированы, дальнейшие исследования имеют важное значение для изучения проблемы обмена в-в в мышечной ткани животных. Библ. 22 назв. Г. Любовский

6311. Определение плотности рассолов в мясной промышленности. Фунфалек (Měření hustoty láků v masném průmyslu. Funfálek Augustin), Průmysl potravin, 1957, 8, № 7, 377—379 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Отмечены существенные расхождения результатов определения, обусловленные применением разных видов ареометров. Обоснована необходимость определения в рассолах не только содержания NaCl, но также нитритов и нитратов. Указано на несоответствие калибровки лабор. посуды при 20° и калибровки ареометров при 15°. А. Прогорович

6312. Нежность бекона. IV. Процентное содержание соединительной ткани. Харт, Вен (Onderzoekingen omtrent de zachtheid van bacon. IV. Spekhardheid en bindweefselgehalte. Hart P. C., Veen H. E. van der), Landbouwkund. tijdschr., 1957, 69, № 4, 343—355 (гол.; рез. англ.)

Верхний слой хребтового шпига имеет более высокие йодное и родановое числа и по составу неоднороден. Жир с большим содержанием ненасыщ. жирных к-т располагается ближе к шкуре. Повышенное содержание ненасыщ. жирных к-т в верхнем слое шпига объясняется медленным отложением жира в период роста молодого организма животного, твердость его наощупь — высоким содержанием в нем соединительной ткани. Содержание соединительной ткани в хребтовом шпиге «твердых» беконных свиней меньше, чем в шпиге «мягких» животных, а у взрослых животных ниже, чем в молодняке. Беконные половинки, в которых имеется средняя линия, более твердые, чем те, в которых она отсутствует, из-за образования пучков из волокон соединительной ткани. Часть III см. РЖХим, 1957, 59610. В. Крылова

6313. Способ приготовления образцов и лабораторной вытопки ветчинного жира и характеристика ветчины и жира при их хранении. Кемп, Мак-Кемпбелл, Грейнджер (Procedure for sampling and laboratory rendering of ham fat and characteristics of hams and fat during aging. Kemp James D., McCampbell Harry C., Grainger Robert B.), Food Technol., 1957, 11, № 6, 321—323 (англ.)

Ветчину, приготовленную сухим посолом с последующим копчением из окороков 25 свинок и 10 боровов известного происхождения, хранили 6 месяцев при 21,1° и относительной влажности воздуха 50—54%, периодически отбирая образцы жировой ткани и определяя в вытопленном жире йодные (ИЧ) и перекисные (ПЧ) числа и содержание свободных жирных к-т (СЖК). Для сравнения испробованы два способа вытопки жира: 1) открытый при 120° в течение 1 часа и 2) в вакууме в атмосфере N_2 при 120° в течение 20 мин. ПЧ образцов жира, полученных по 2-му способу, оказались значительно ниже, чем в образцах, полученных по 1-му способу; способ вытопки не влияет на величину ИЧ и содержание СЖК. Кол-во СЖК значительно возрастало по мере хранения. А. Емельянов

6314. Производство мясных консервов с макаронными изделиями или бобовыми. Хейнце (Probleme bei der Herstellung von Fertiggerichten aus Teigwaren oder Hülsenfrüchten. Heintze K.), Industr. Obst- und Gemüseverwert, 1956, 41, № 19, 429—430 (нем.)

Указывается на трудности стерилизации и произ-ва высококачественных и стойких мясных консервов с макаронными изделиями и бобовыми. Рекомендуется предварительное энергичное прогревание мяса для разрушения спорообразующих микроорганизмов и добавление томатных и других соусов, понижающих pH консервов. Т. Сабурова

6315. Обработка шерстных субпродуктов на Московском мясокомбинате. Лаврушин А., Ольшанский И., Мясная индустрия СССР, 1957, № 4, 19—20

Субпродукты по спуску поступают в промывной барабан, затем загружаются в центрифугу для шпарки и предварительной очистки от волоса, через загрузочный лоток поступают во вращающийся барабан опалочной печи, где подсушиваются и опаливаются. На приемном столе субпродукты окончательно очищают и затем промывают в машине. Приведены схемы поточно-механизированных линий обработки свиных ножек и путового сустава. Описаны особенности и преимущества центрифуг и опалочных печей, сконструированных и изготовленных на Московском мясокомбинате. Увеличена пропускная способность субпродуктового цеха, улучшено его санитарное состояние; производительность труда возросла в среднем на 30%. В. Долговский

6316. Отходы бойни и возможности их использования. Кендерешки (Klanični otpaci i mogućnosti njihovog iskorišcavanja. Kendereski Svetozar), Tehnika, 1956, 11, № 8, 1221—1224 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Описаны способы использования: крови, костей, щетины, волоса, хвостов, желчи, рогов, копыт и других боенских отходов. Кровь можно использовать не только как продукт питания в свежем виде, но и в кулинарии, для произ-ва кровяной и других видов колбас, как заменитель яиц в произ-ве различных препаратов (протамина, протоплазмина, эупротана, роберина, гемозы, гемогалола и др.), а также для откорма скота и в произ-ве медикаментов. Кости используются для получения жира, суповых экстрактов, клея, желатины, муки, искусств. удобрений и др. Л. Михельсон

6317. Технические пути развития рыбной промышленности Исландии [1930—1955 гг.]. Турбьярнарсон (Den islandske fiskeindustrie tekniske utvikling. Thorbjarnarson T.), Tekn. ukebl., 1956, 103, № 39, 883—891 (норв.)

Обзор. Библ. 20 назв. Л. К.

6318. **Проблемы охлаждения и замораживания в рыбной промышленности. Мамерен** (Koel- en vriesproblemen in de visserij. Mameren J. van), Meded. Nederl. verenig. koeltechn., 1957, № 121, 10—19 (гол.)

6319. **Применение антиокислителей при хранении мороженой рыбы. Переплетчик Р. Р.**, Рыб. х-во, 1956, № 10, 80—86

В качестве антиокислителей, добавляемых в наносимую на рыбу глазурь, применялись: глутаминовая к-та (I), Na-глутамат (II) и смесь аскорбиновой и лимонной к-т (АЛ). Установлено, что лучше всего предохраняют рыбу от порчи II и АЛ в конц-ии 0,2%. Салака, глазированная р-рами этих антиокислителей, хорошо сохраняется при —15° в течение 9, а при —25° > 10 месяцев. Салака, глазированная 0,1%-ным р-ром I, сохраняется при —25° в течение 7, а при —15° 5 месяцев. Мороженая в брикетах килька, глазированная р-ром II или АЛ, хорошо сохраняется при —15° в течение 6 месяцев, тогда как глазирование водой при хранении в аналогичных условиях предохраняет ее от порчи только 2 месяца.

В. Долговский

6320. **Эффективность хлортетрациклина (ауреомицина) при хранении тихоокеанской сельди** ***Etrumeus micropus*****. Томияма, Куроки, Маэда, Хамада, Хонда** (Aureomycin によるウルメイワシの鮮度保持. 冨山哲夫, 黒木俊一, 前田傳喜, 浜田盛治, 本田彰), 日本水產學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fish., 1956, **22**, № 2, 120—127 (японск.; рез. англ.)

На основании органолептич. исследования и определения содержания летучих оснований и гистамина установлено, что хлортетрациклин (10 *мг/л* морской воды и 5 *мг/кг* льда) увеличивает длительность хранения рыбы по сравнению с контрольным образцом при 15—20° на 90% и при —1—2° на 40%.

Г. Мелешкина

6321. **Исследование характерного запаха каракатицы. II. Происхождение и регулирование характерного запаха вареного мяса каракатицы. Яманиси, Ямасита, Ямадзаки, Токуэ. III. Вещества, обусловливающие неприятный запах сушеной каракатицы, увлажненной дождем. Яманиси, Миура** (イカ肉の特臭に關する研究. II. 煮熟臭の發生部分及び發臭抑制について. 山西貞, 山下幸子, 山崎明子, 德江洋子. III. 雨イカの惡臭成分について. 山西貞, 三浦和子). 日本水產學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fish., 1956, **22**, № 8, 480—485; 486—489 (японск.; рез. англ.)

При кипячении водн. экстракта мяса каракатицы (К) получены в-ва, обладающие характерным запахом (содержащие серу амины с пиперидиновым ядром). Из экстрактов, лишенных белков, получены только триметиламин и NH_3. Интенсивность запаха уменьшается (или он отсутствует) при обработке рубленого мяса К перед варкой к-тами, щелочами, H_2O_2, феруловой к-той. Вареное мясо К, хранившееся в течение 6 месяцев при 25°, приобретало лишь незначительный характерный запах. Образование его обусловлено присутствием водорастворимых белков или низкомолекулярных соединений, адсорбированных на белках. При увлажнении мяса К дождем в процессе сушки получается продукт пониженного качества. Из него 70°-ным этанолом извлечены в-ва, обладающие неприятным запахом: ненасыщ. жирные, муравьиная, уксусная и изомасляная к-ты, а также NH_3, триметиламин, пиперидин, индол, и два неидентифицированных амина. Часть I см. РЖХим, 1957, 6731.

Г. Новоселова

6322. **Посол и вяление рыбы. Санин** (Pengolahan dan pengawetan. Sanin H.), Berita perikanan, 1954, 6, № 6, 83—84 (индонез.)

6323. **Производственная проверка способа двуступенчатой стерилизации консервов в стеклянных банках. Юдицкая А. И., Воскресенский Н. А.**, Информ. сб. Всес. н.-и. ин-т морск. рыб. х-ва и океаногр., 1957, № 1, 86—87

Проверка ф-лы двуступенчатого способа стерилизации рыбных консервов в томатном соусе в стеклянных банках N 83—5: 25(30/120)10(20/110)25 (при давл. 2,2—2,3 *атм*), сокращающей время стерилизации на 25 мин. по сравнению с обычной ф-лой, показала, что обеспечивается стерильность консервов, срыва крышек не наблюдается, бой банок не превышает нормы (0,3%). По органолептич. данным качество консервов, стерилизованных по двуступенчатой ф-ле, выше качества консервов, подвергшихся обычной стерилизации.

А. Прогорович

6324. **Замораживание речных раков и их холодильное хранение. Головкин Н. А., Першина Л. И., Зимина Н. А.**, Рыбн. х-во, 1957, № 8, 46—47

Внешний вид раков всех способов холодильной обработки при краткосрочном и длительном хранения не отличается от вида свежих раков. Вкус и аромат раков не портились при долгосрочном хранении (4—6 месяцев). Наилучшая консистенция мышечной ткани отмечена у раков, замороженных на воздухе. Для длительного хранения мороженых раков наиболее благоприятной т-рой является —25° при воздушном способе замораживания. В этом случае целесообразна предварительная расфасовка раков в мелкую тару. При краткосрочном хранении (1—2 месяца) допустимы т-ры от —6 до —10°.

А. Прогорович

6325. **Опыт работы лаборатории Таллинского рыболовецкого комбината в борьбе за повышение качества продукции. Красницкая** (Tallinna kalakombinaadi laboratooriumi töökogemusi võitluses väljalastava toodangu kvaliteedi eest. Krasnitskaja R. I.), Tehnika bülletään, 1957, № 2, 12—16 (эст.)

6326. **Достижения в производстве кофе. Сильвен** (Advances in coffee production technology. Sylvain Pierre G.), Coffee and Tea Inds, 1956, **79**, № 11, 103, 172—174 (англ.)

При произ-ве мытого кофе для отделения плодовой мякоти от зерен применяют NaOH или $Ca(OH)_2$ и золу или удаляют ее механич. путем (машины с фрикционной передачей); для сортировки используют электронные устройства.

В. Гурни

6327. **Достижения в распылительной сушке кофе. Меткаф** (Progress in spray drying. Metcalfe Lyne S.), Coffee and Tea Inds, 1956, 79, № 12, 28—29, 62 (англ.)

Изложены преимущества распылительного метода сушки кофейного экстракта для приготовления растворимого кофе.

В. Гурни

6328. **Содержание минеральных веществ в кофейном напитке. Кантхарадж-Урс, Натараджан, Бхатия** (Mineral nutrients in coffee brew. Kantharaj Urs M., Natarajan C. P., Bhatia D. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B—C) 14**, № 2, 60 (англ.)

В зависимости от сорта в молотом кофе содержится кальция 0,92—0,95 *мг/г*, фосфора 2,10—2,37 *мг/г*, железа 74—80 *γ/г*. При заваривании кофе в кофейный напиток переходит 67—76% содержащегося в кофе фосфора, 40% железа и < 10% кальция.

Т. Сабурова

6329. **Достижения в культивировании и производстве чая. Дёсс** (Progrès dans la culture et la préparation du thé. Deuss J. J. B.), J. agric. trop. et bot appliq., 1956, **3**, № 7-8, 402—411 (франц.)

О чайных плантациях и ф-ках Японии, Цейлона, Явы, Вьетнама и СССР. На передовых плантациях механизированы процессы расчистки и подготовки участков, внесения удобрений, обработки чайного куста инсек-

тицидами и фунгицидами, сбор листа и транспортирование его до ф-к. На чайных ф-ках механизированы процессы подачи листа в цехи, завяливание, скручивание, просеивание, подсобные работы в цехах ферментации, сушка, сортировка, развес и упаковка чая. Приведена возможная схема поточного произ-ва чая. В. Гурни

6330. **Химическое и органолептическое исследование постороннего привкуса фальсифицированного перца. Уик, Кэрнкросс** (A chemical and flavor study of off-flavor due to artificial pepper. Wick Emily L., Cairncross Stanley E.), Food Technol., 1956, 10, № 9, 423—427 (англ.)

Неприятный привкус некоторых торговых образцов молотого черного перца обусловлен необычным составом эфирных масел. В-ва, вызывающие привкус, найдены как в летучей фракции (ЛФ), содержащей ароматич. в-ва, так и в нелетучей фракции (НФ), содержащей в-ва, определяющие жгучий вкус перца. Из ЛФ выделен сесквитерпеновый углеводород, сообщающий перцу посторонний запах. В НФ обнаружено вдвое меньшее кол-во, чем у нормального перца, пиперина. Недостающее кол-во последнего компенсировано добавкой синтетич. препарата 1-циннамоилпиперидина, сообщающего перцу необычную для него едкость вкуса. В. Гурни

6331. **Определение содержания капсаицина. Шпаньяр, Кевеи, Кисел** (Bestimmung des Capsaicingehaltes. Spanyár P., Kevei E., Kiszel M.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 11, № 1—2, 137—149 (нем.; рез. русск., англ.)

См. РЖХим, 1957, 13270

6332. **Пищевые кислоты, применяемые в консервной промышленности. Зергер** (Die Genußsäuren in der Konservenindustrie. Serger Hermann), Konserventechn. Inform., 1957, 8, № 89, 2714—2716 (нем.)

Отмечены преимущества применения лимонной к-ты при консервировании плодов и овощей: нелетучесть, отсутствие запаха, антиокислительные свойства (препятствует переходу Fe^{2+} в Fe^{3+} в воде, плодовых соках и сиропах), способность осветлять соки и предотвращать потемнение или изменение окраски плодов (яблок, груш, персиков) и овощей (цветной капусты, спаржи), чистота и мягкость вкуса, хорошо согласующаяся с естественным ароматом и вкусом плодов и овощей. На втором месте при консервировании стоит винная к-та. Молочная к-та незаменима при произ-ве мармелада. В. Гурни

6333. **Консервирование пищевых продуктов химическими препаратами. Рейт, Моссел** (Het verduurzamen door toevoeging van chemische verbindingen. Reith J. F., Mossel D. A. A.), Conserva, 1957, 5, № 11, 328—332 (гол.)

Перечислены хим. в-ва, разрешенные для применения в качестве консервантов пищевых продуктов. Изложены механизм и эффективность их бактерицидного или бактериостатич. действия, указано допустимое содержание в пищевых продуктах SO_2 и бензойной к-ты. Отмечены недостатки некоторых новых консервирующих препаратов. К. Герцфельд

6334. **Азокрасители как индикаторы на присутствие консервирующих веществ. Эйзенбранд, Клаук, Пфейль** (Azofarbstoffe als Indikatoren für den Nachweis von Konservierungsmitteln und verwandten Stoffen im mikrobiologischen Ansatz. Eisenbrand J., Klauck A., Pfeil D.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 22, 519—520 (нем.)

Из 14 азокрасителей, изученных в качестве индикаторов для открытия консервантов в пищевых продуктах, наиболее пригодными оказались азорубин и яркий черный (BN, байер). 20 *мл* кипяченого молока смешивают с 1 *мл* свежего обезжиренного молока и 1 *мл* 0,1%-ного р-ра азокрасителя; к одной пробе прибавляют испытуемое консервирующее в-во, другая служит контролем. Пробы термостатируют при 42°. Сохраняющаяся окраска испытуемой пробы при обесцвечивании контроля является показателем консервирующего действия. Приведены результаты испытания консервирующего действия ряда в-в. В. Уфимцев

6335. **Бутылки и тубы из полиэтилена и других синтетических материалов для пищевых и химических продуктов. Елитто** (Flaschen, Tuben und Hohlkörper aus Polyäthylen und anderen Kunststoffen. Jelitto Rudolf), Verpackungsrundshau, 1956, 7, № 9, Eingeh. Beil., 72—75 (нем.)

Краткое описание методов произ-ва, окраски и укупорки тары из полиэтилена, полиамидов, полистирола. Т. Сабурова

6336. **Об упаковке рыбных продуктов. Лудорф** (Über einige Verpackungsprobleme bei Fischwaren. Ludorff W.), Verpackungsrundschau, 1956, 7, № 11, 566, 569, 570, 572, 573 (нем.)

Рассмотрены вопросы лужения и лакирования консервных банок спец. лаками для предупреждения бомбажа. Рассмотрены хим., ложный и бактериологич. бомбаж консервов, а также вопросы упаковки рыбных продуктов в банки из пластмассы с последующей обработкой УВЧ-токами. Л. Кондратьева

6337. **Производство жевательной резинки. Вильямс** (For the nation's sweet tooth, in twelve assorted colors and flavors. Williams Roy F.), Industry, 1957, 22, N 9, 22—23 (англ.)

6338. **Производство жевательной резинки, обогащенной тиамином. Хино** (ビタミン B_1, 強化チウインガムの製造に關する研究. 日野稔常), ビタミン, Битамин, Vitamins, 1957, 12, № 5, 392—394 (японск.; рез. англ.)

Наиболее пригоден тиаминдицетилсульфат, 90% которого растворяется и извлекается из резинки при жевании в течение 7 мин. Резинка, обогащенная им, не имеет запаха и вкуса. А. Кононов

6339 П. **Хранение свежих орехов кола. Венсо** (Procédé de conservation à l'état frais des noix de kola. Vinsot Jean-Georges). Франц. пат. 1113426, 29.03.56

Патентуется метод хранения частично подсушенных орехов кола в герметич. пакетах, мешках из прозрачной цветной эластичной пленки; внутри мешка создается вакуум за счет поглощения воздуха орехами. Пленка служит одновременно светофильтром, предотвращающим изменение окраски орехов под воздействием некоторых световых лучей. В случае заражения орехов кола насекомыми-вредителями *Balanogastris Koloe* последние погибают в течение нескольких дней вследствие недостатка воздуха. Пленка защищает орехи от дальнейшего высыхания при длительном хранении. Т. Сабурова

См. также: Развитие отраслей пищевой пром-сти Ленинграда 3460—3464. Пищевая ценность риса 2225Бх. Вкусовые в-ва бурых морских водорослей 2530Бх. Созревание сыра 2576Бх. Исследование полифенолов табака хроматографией на бумаге 2019Бх. Исследование липидных в-в чеснока 4831. Приготовление искусственного масла 6119. Сточные воды молочной пром-сти 5143, 5144. Сточные воды мясокомбината 5142. Пластмассы в произ-ве упаковки 6363

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 4)

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина*

6340. **Пластмассы и смолы. Годовой обзор. Мак-Суини, Кропа** (Plastics and resins. Annual review. McSweeney E. E., Kropa E. L.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 1, 22A—23A, 26A—27A (англ.)

Основные достижения пром-сти пластмасс в США за 1955 г. Л. П.

6341. **Промышленность пластмасс в Германии. Пардуччи** (L'industria delle materie plastiche in Germania. Parducci M.), Materie plast., 1956, 22, № 10, 785—789 (итал.)

В 1955 г. в ФРГ было выпущено ~429 000 *т* пластмасс, в том числе ~ 201 000 *т* полимеризационных пластиков, 174 000 *т* конденсационных пластмасс и 54 000 *т* целлюлозных пластиков; в ГДР в 1955 г. выпуск пластмасс составил ~92 000 *т*, в том числе было изготовлено 67 000 *т* поливинилхлоридных материалов, 13 000 *т* целлюлозных пластмасс и 10000 *т* аминопластов. Л. Песин

6342. **Международное совещание по пластмассам. (Берлин, 9—17, апр. 1957 г.). Гарбар М. И.**, Хим. пром-сть, 1957, № 4, 59

6343. **Сырье для синтетических полимеров и их производство. Сунден** (Plastråvaror och plastframställning. Sunden Olof), Tekn. tidskr., 1956, 86, № 42, 969—974 (швед.)

Обзор. Л. П.

6344. **Химические и физические аспекты пластмасс. Бертело** (Aspect chimique et physique des matières plastiques. Berthelot J. J.), Techn. appl., 1956, № 30, 14—19, 21—29 (франц.)

Обзор методов переработки пластмасс литьем под давлением, прямым прессованием, литьевым прессованием, шприцеванием. Приведена характеристика промышленных термореактивных пластиков (фенопластов, аминопластов, эпоксидных, полиэфирных, кремнийорганических), термопластов (поливинилхлорида, полиэтилена, фторопластов, полиметилметакрилата, эфиров целлюлозы, полиамидов) и различных типов слоистых пластиков. Л. Песин

6345. **Недостатки и преимущества листов и полос из пластмасс, применяемых в промышленности. Мабб** (Some limitations and advantages of plastics sheet and strip for industrial use. Mabb P.), Machinery (Engl.), 1956, 89, № 2292, 892—897 (англ.)

Обзор. Кратко рассмотрены изготовление, свойства и применение слоистых, казеиновых, ацетилцеллюлозных, акриловых пластиков, а также поливинилхлорида, полистирола, полиэтилена, найлона, полиорганосилоксанов, политетрафторэтилена, полиэтилентерефталата. С. Свердлов

6346. **Пластмассы как конструкционные материалы. Адамс** (Plastics' engineering materials. Adams C. H.), J. Engng Mech. Div. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs, 1956, № 4, 1072-1—1072-24 (англ.)

Обзор. Рассмотрены физ.-мех. свойства основных типов пластмасс и приведено сравнение их с металлами и другими конструкционными материалами. Библ. 23 назв. Л. Песин

6347. **Применение пластических масс для осветительных устройств. Ребске** (Kunststoffe erhöhen die Betriebssicherheit von Leuchten. Rebske Ernst), Ind.-Anz., 1956, 78, № 103-104, 1551—1552 (нем.)

Отмечены хорошие результаты применения пластмасс для осветительных устройств (ОУ) в помещениях, где материалы подвержены сильному корродирующему действию (хим. з-дах, гальвано-технич. установках и др.). Приведены примеры применения пластмасс для ОУ. Е. Хургин

6348. **Пластмассы в надземном строительстве. Эйхлер** (Kunststoffe im Hochbau. Eichler Friedrich), Bauzeitung (Leipzig), 1955, 9, № 9, 175—178; № 12, 231—236 (нем.)

6349. **Шестерни из пластмасс. Ульмер** (Das Zahnrad aus Kunststoff. Ulmer Arnold), Neue Uhrmacher-Ztg, 1956, 10, № 21, 28—30 (нем.)

Обзор методов изготовления небольших шестерен (в частности, часовых зубчатых колес) из слоистых фенопластов, полиамидов и полистирола. Л. Песин

6350. **Пластмассы в полиграфии. Палаццоло** (Le materie plastiche al servizio delle industrie grafiche. Palazzolo F.), Materie plast., 1956, 22, № 11, 898—905 (итал.)

Обзор. Л. П.

6351. **Свойства и применение упаковочных пленок из пластмасс. Герман** (Eigenschaften und Anwendung der wichtigsten Verpackungsfolien aus Kunststoffen. Herrmann O.), Verpackungsrundscau, 1956, 7, № 10, 79—84 (нем.)

Описаны свойства, преимущества и недостатки, а также области применения пленок из целлофана, поливинилхлорида, полиэтилена, ацетилцеллюлозы, гидрохлорида каучука, поливинилбутираля, поливинилиденхлорида, полиэтилентерефталата и суперполиамида. Б. Коростылев

6352. **Применение пластмасс для упаковки. Манджини** (Le piu recenti applicazioni delle materie plastiche nell'imballaggio. Mangini Luigi), Imballaggio, 1956, № 35, 16—19 (итал.)

Приведен перечень пластмасс, примененных в упаковочном деле Италии за период 1952—1955 гг. А. Марин

6353. **Обзор некоторых современных методов анализа пластических масс. Фаника** (Aperçus sur quelques méthodes modernes d'analyse des matières plastiques. Fanica L.), Chim. analyt., 1956, 38, № 10, 353—361 (франц.)

6354. **Экспресс-метод определения процентного содержания низкополимерной фракции поливинилхлоридных смол. Хорошая Е. С., Ковригина Г. И., Гордонова Р. Д., Петрова А. П., Митрофанова Е. Н.**, Легкая пром-сть, 1956, № 11, 39—40

Метод основан на установлении зависимости величины коэф. набухания (отношение объема набухшей в ацетоне (I) смолы к объему ее в сухом виде) смолы в I за 5 мин. от процентного содержания низкополимерной фракции. Для определения коэф. набухания смолы в I 3 *г* смолы, уплотняют в мерном цилиндре, отмечают объем, наливают 10 *мл* I, размешивают в течение 1 мин. и через 5 мин. отмечают объем набухшей смолы. При коэф. набухания 1,20; 1,40; 1,60; 1,80 и 2,00 содержание низкополимерной фракции (%) соответственно 14,15; 17,30; 21,70; 30,85; 46,00. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии (максим. расхождение 3,5% абс) с разультатами, полученными по методу (длительность определения 4 часа), применяемому ранее. Л. Песин

6355. **Магнитный ядерный и электронный резонанс — методы для исследования пластических**

масс. **Брюгель** (Magnetische Kern- und Elektronen-Resonanz. Zwei neue Verfahren der Kunststoff — Untersuchung. Brügel W.), Kunststoffe, 1956, **46**, № 8, 366—371 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Первый метод применяется главным образом для определения кристаллич. и аморфных составных частей и для установления переходов из одного состояния в другое; второй метод — при исследовании пластич. масс, облученных γ-лучами или другими лучами высокой энергии. Е. Хургин

6356. **Определение хлора в полимерах и сополимерах винилхлорида. Стандартный метод. Лардера** (Determinazione del cloro nei polimeri e copolimeri di cloruro di polivinile. Proposta di un metodo standard. Lardera M. Rosa), Materie plast., 1956, **22**, № 10, 804—808 (итал.)

Обзор. Предложен стандартный метод определения хлора (I), основанный на сожжении полимера в присутствии платинового катализатора в токе кислорода с последующим определением I по Фольгарду или с помощью потенциометра. Обсуждены возможности применения метода. Библ. 10 назв. Т. Кастерина

6357. **Новый простой способ определения переходных точек у твердых полимеров. Ито** (高分子固體の熱轉移點の新しい簡易測定法. 伊藤勝彦), 日本機械學會誌, Нихон кикай гаккайси, J. Japan Soc. Mech. Engrs, 1955, **58**, № 434, 263—269 (японск).

Температуру плавления фенольных, полиэфирных и других полимерных соединений определяли путем измерения твердости по Роквеллу в процессе повышения т-ры исследуемого полимера со скоростью 2° в мин. В. Иоффе

6358. **Определение теплопроводности пластических масс. Неринг** (Zur Ermittlung von Wärmeleitzahlen von Kunststoffen. Nehring O.), Technik, 1956, **11**, № 12, 821—824 (нем.)

Приведены расчеты для определения теплопроводности пластич. масс для различных случаев т-р нагревающего и охлаждающего тела и проложенного между ними пластич. материала. Е. Хургин

6359. **Метод определения паропроницаемости упаковочных пленок. Либерти** (The chester bag method of testing water vapor transmission of films. Liberty Gene), Paper, Film and Foil Converter, 1955, **29**, № 12, 29—31 (англ.)

Из 2 полос испытуемой пленки свариванием с 3 сторон изготовляют открытый пакет, в который вводят бумажный мешочек с 20 *г* обезвоженного $CaCl_2$, после чего сваривают 4-ю сторону. Пакет выдерживают в камере с относительной влажностью 92—95% при 38° в течение 96 час., затем открывают и определяют увеличение веса $CaCl_2$ с точностью до 0,001 *г*. Метод применим только для пленок, свариваемых термич. способом. В. Гурни

6360. **Измерение прочности склейки пластмассовых пленок. Фойгт** (Die Messung der Klebekraft speziell bei Kunststoff-Folien. Voigt Wilfried), Arch. techn. Messen, 1956, № 250, 245—246 (нем.)

Значение прочности склейки, определяемое замерами, зависит от величины угла, образуемого разделяемыми поверхностями, и скорости разделения. Обычно применяемые машины для испытания прочности клеевых швов не обеспечивают постоянства скорости разделения (рычажные), технически сложны (электрические) и имеют большую инерцию при замере поверхностных сил слипания (пневматич. машины). Описан новый пневматич. прибор с вращающимся поршнем, простой по конструкции, с весьма малым трением, свободный от указанных выше недостатков. Постоянство скорости разделения клеевого шва обеспечивается тем, что один конец склеенной ленты сматывается с помощью валика, приводимого в действие от электродвигателя. Е. Хургин

6361. **Склеивание металлов и оценка этого метода соединения для применения на практике. Лиц** (Die Metallklebverbindung und ihre Bewertung für den praktischen Einsatz. Litz E.), Luftfahrttechnik, 1956, **2**, № 9, 162—168 (нем.)

Рассмотрены факторы (форма образцов для испытаний, размеры образцов, изготовление образцов, обработка поверхности перед склеиванием, условия склеивания, условия испытаний и др.), связанные с прочностью клеевых соединений металлов, для решения вопроса о допустимости такого метода соединения металлов в авиационной пром-сти ФРГ. Е. Хургин

6362. **Современное развитие уплотнительных прокладок. Беннер** (Recent developments in closure lining materials. Benner J. A.), Glass Packer, 1956, **35**, № 11, 34—35 (англ.)

Изложены требования, предъявляемые к уплотнительным прокладкам, и описаны свойства уплотнительных материалов (сарана, полиэтилена, поливинилхлорида, полиэфирных пленок, полифторэтилена и др.). С. Иофе

6363. **Пластмассы в американском упаковочном деле. Куденхове-Калерги** (Kunststoffe in der amerikanischen Verpackungsindustrie. Coudenhove-Kalergi J.), Chem. Rundschau, 1956, **9**, № 23, 521—523 (нем.)

Обзор. Отмечено, что полиэтилен (I) занимает одно из ведущих мест среди пластиков, используемых в упаковочном деле. 80% всей выпускаемой из I пленки потребляется либо самостоятельно, либо в виде покрытия по бумаге или целлофану для упаковки пищевых продуктов, высокосортных текстильных изделий и др. Составная пленка из I и майлара применяется для герметич. упаковки пищевых фабрикатов. Л. Песин

6364. **Полиэтилен линейной структуры. Такахаси** (直鎖狀ポリエチレン. 高橋正夫); 東洋レーヨン株式會社集報, Тоё рэён кабусики кайся сюхо, Scient. Repts. Toyo Rayon Co., 1957, **12**, № 1, 22-23 (японск.)

Обзор. Библ. 63 назв.

6365. **Синтез линейного полиэтилена по свободно-радикальному механизму при сверхвысоких давлениях. Хайнз, Брайант, Ларчар, Пиз** (Synthesis of linear polyethylene by a free radical route at very high pressures. Hines R. A., Bryant W. M. D., Larchar A. W., Pease D. C.), Industr. and Engng. Chem., 1957, **49**, № 7, 1071—1074 (англ.)

Новый тип полиэтилена, имеющий свойства жесткого пластика, часто неправильно называют «полиэтиленом низкого давления». В данной работе описано получение линейного полиэтилена, в основном свободного от коротко- и длинноцепных разветвлений и низкомолекулярных примесей, полимеризацией C_2H_4 в бензоле при давл. 3500—7700 *ат* и т-рах 50—80° в присутствии 0,009—0,56% α, α′-азо-*бис*-изобутиронитрила или другого катализатора свободно-радикального типа. Показано, что линейные полиэтилены равного средневесового мол. веса имеют, независимо от способа синтеза, сходные свойства, если они не загрязнены остатками катализатора или «смазкой» (низкомолекулярными примесями). Линейные полиэтилены в сильной степени отличаются от разветвленных вязкостью, плотностью, кристалличностью, т-рой плавления, жесткостью и прочностью. В. Пахомов

6366. **О полиэтилене. Годжин, Тейер, Чини** (Plain talk on polyethylene. Goggin W. C., Thayer G. B., Cheney G. W.), Plastics Ind., 1956, **14**, № 1, 36—39; Plastics Technol., 1956, **2**, № 2, 85—88, 108 (англ.)

Сравниваются условия полимеризации, мол. структура и физ.-мех., реологич. и формовочные свойства, стойкость к старению полистирола (I), разветвленного полиэтилена (РП) и линейного полиэтилена (ЛП). Приведены результаты сравнения: степень полимеризации, мол. вес, степень кристалличности (%), уд. вес, степень разветвленности, т-ра размягчения, текучесть, скорость кристаллизации в прессформе, усадка, жесткость, морозостойкость, химстойкость и др. Рассмотрены методы стабилизации к действию света, тепла и окислению, условия получения и свойства изделий из I, РП, ЛП. С. Каменская

6367. **Влияние наполнителей на свойства полиэтилена. Оиси** (ポリエチレンに各種フイラーを添加した場合の影響について. 尾石研介), ラバーダイジエスト, Раба дайдзэсуто, Rubber Digest, 1957, 9, № 1, 49—62 (японск.)

Изучено влияние 26 наполнителей на свойства полиэтилена (I). Установлено, что максим. предел прочности при растяжении (210 *кГ/см*² при 23°) достигался при применении стекловолокна (100 вес. ч. на 100 вес. ч. I), нарубленного в виде обрезков длиной 12,7 *мм* и обработанного силиконовой смесью. Максим. удлинение (630% при 23°) достигалось при использовании в качестве наполнителя 20 вес. ч. карбоната кальция. Приведены подробные данные о влиянии наполнителей на физ.-мех. свойства полиэтиленовых композиций. В. Иоффе

6368. **Опыты с полиэтиленовыми пленками. Рамшпек** (Erfahrungen mit Polyäthylen — Folien. Ramspeck Ernst), Chem. Ind., 1956, 8, № 11; Sonderdienst, 146—147 (нем.)

В результате испытания механич. прочности и паропроницаемости (П) упаковочных полиэтиленовых пленок [не бывших в употреблении (НБУ) и бывших (БУ)] найдено, что прочность на разрыв у пленок БУ незначительно снижается по сравнению с прочностью пленок НБУ, П пленок БУ толщиной 0,1 *мм* также мало изменяется, П пленок БУ, толщиной 0,05 *мм* существенно увеличивается по сравнению с П пленок НБУ. Установлено, что для упаковки следует применять полиэтиленовые пленки толщиной ≥ 0,1 *мм*. Л. Песин

6369. **Гибкие пластмассовые трубы в сельском хозяйстве за рубежом. Филиппов Ю. Г.**, Гидротехн. и мелиорация, 1957, № 7, 58—60

Отмечены преимущества полиэтиленовых и бутиратовых труб и методы их применения. Н. Л.

6370. **Полистирол с повышенной прочностью на удар и улучшенной теплостойкостью. Часть I, II. Песарро** (Slagen warmtevast polystyreen. I, II. Pezarro S.), Plastica, 1956, 9, № 5, 252—257; № 6, 319—323 (гол.; рез. англ., франц., нем.)

Часть I. Приведены краткая история развития произ-ва полистирола (I), его производных и сополимеров стирола (II), механич., физ., термич., оптич. свойства, химстойкость и другие свойства нормального I и I с повышенным мол. весом, сополимера II с акрилонитрилом (А), стирол А-бутадиенового сополимера, сплава I с сополимером II с бутадиеном, сплава сополимера II с А и сополимера бутадиена с А.

Часть II. Рассмотрены свойства сплавов I и сополимеров II (с А и бутадиеном) с синтетич. каучуком (бутадиенстирольным и бутадиен-А), переработка сплавов в изделия и применения. Приведены фирменные названия 30 марок пластиков этого типа. Л. Песин

6371. **Стойкость к старению модифицированных полистиролов. Гилман, Каролан, Резник** (Durability of modified polystyrenes. Gilman L., Carolan Kenneth T., Resnick Milton), Mod. Plastics, 1956, 34, № 1, 176, 178, 180, 185 (англ.)

Сополимер стирола с акрилонитрилом, модифицированный бутадиенакрилонитрильным каучуком (пластик-I), имеет исходную прочность на удар и стойкость к старению более высокую, чем полистирол, модифицированный бутадиенстирольным каучуком (пластик-II). После трех лет экспозиции в Нью-Джерси ударная прочность у образцов из I (на брусках с надрезом) совершенно не изменилась, у образцов из II — уменьшилась от 30 до 70%, после трех лет выдержки при 71° ударная прочность у образцов из I понизилась на 20%, у образцов из II — в пределах от 25 до 90 %. Л. Песин

6372. **Аппарат для сушки поливинилхлорида в кипящем слое. Есаян** (Uscător de clorură de polivinil in strat fluidizat. Esayan L.), Rev. chim., 1956, 7, № 10, 590—592 (рум.; рез. русск., нем.)

В Румынии на опытной установке производительностью в 6000 *кг* в месяц отработана техника сушки эмульсионного поливинилхлорида (I) с влажностью в 50—60% до остаточной влажности 0,15—0,2%. Цикл сушки 30 *кг* влажного I в сушилке диам. 0,27 *м* и высотой ~3 *м* — 8 час. (в том числе 7,5 час. при т-ре в слое I 33—34°); расход воздуха (т-ра на входе 100°) 96 *кг/час*. Л. Песин

6373. **Трубопроводы из жесткого поливинилхлорида на оросительной системе в Северных Апеннинах. Исидоро, Фусканьи** (Tubazioni di vipla rigida in un impianto di fertirrigazione nell'Appennino settentrionale. Isidoro G., Fuscagni G.), Materie plast., 1956, 22, № 11, 913—916 (итал.)

Описано применение труб диаметром от 29 до 92 *мм*, рассчитанных на давление до 6 *ати*. Л. Песин

6374. **Способы переработки политетрафторэтилена. Кобаяси** (ポリ四弗化エチレンの成型加工. 小林朔郎), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 6, 25—35 (японск.)

Методы прессования изделий из политетрафторэтилена. В. Иоффе

6375. **Пленки из полиэтилентерефталата. Ройен** (Films van polyaetheentereftalaat. Rooijen B. van), Plastica, 1956, 9, № 10, 596—600 (голл.)

Методы получения пленки майлар, физ.-мех. и диэлектрич. свойства и применения. Л. Песин

6376. **Изыскание недефицитных смол для оболочковых форм. Ткаченко К. М.**, Обмен техн. опытом Всес. проектно-технол. ин-та, 1956, вып. 16, 20—28

Разработаны высококачеств. смолы для оболочковых форм литейных произ-в из буроугольных и сланцевых фенолов с характеристиками, близкими к пульвербакелиту (смола № 2 на основе буроугольных фенолов) или к смолам № 17 и 235 (на основе технич. ксиленолов и сланцевых фенолов). Образец оболочковых форм из смесей на указанных смолах имел предел прочности на изгиб 75—100 *кГ/см*². Добавка (0,5—1%) смолы № 180 (П-5) к смоле из сланцевых фенолов или к смоле из технич. ксиленолов ускоряет процесс отверждения в 2 раза и повышает механич. прочность на 35—40%. Повышенная связующая способность этой смолы позволяет сократить ее содержание в составе смеси с 7,5 до 4,5—5%, сохранив те же показатели механич. прочности. Отмечено, что кроме экономии смол, при этом уменьшается газовыделение. Л. Песин

6377. **Изготовление смол из высших гомологов фенола и формальдегида для производства плит из древесной стружки на деревообрабатывающем заводе. Цегледи-Янко** (A forgácslapgyártáshoz felhasznált fenolhomolog-formaldehid műgyanták faipari üzemben történő előállításáról. Czeglédi-Jankó Geza), Faipar, 1956, 6, № 4, 96—100 (венг.)

Так как смола «ХУ-МН», получаемая конденсацией высококипящих ксиленолов с формальдегидом в присутствии $Ca(OH)_2$ (венг. пат. 143171), относительно мало стабильна при хранении и транспортировке и уже через 2—3 суток использование ее затруднено, рекомендуется изготовлять ее непосредственно на деревообрабатывающих з-дах тем более, что технология ее произ-ва проста (т-ра конденсации не превышает 70°; «ХУ-МН» не нуждается в упарке).
Г. Юдкович

6378. Силиконы и их применение. Планета (Silikony i ich zastosowanic. Planeta Natalia), Szkło i ceram., 1956, 7, № 11, 326—330 (польск.)

Обзор методов получения кремнийорганич. полимеров (КП). Отмечено, что польский ин-т стекла и керамики совместно с ин-том пластмасс разработали метод гидрофобизации гипса (ГГ) с помощью КП (водопоглощение ГГ через 48 час. выдержки в воде 8,8% против 21,5% у контрольного образца). Л. Песин

6379. Роданит S. Спазье (La rhodanite S. Spazier), Plast. inform., 1956, 7, № 146, 1—3, 8, 9 (франц.)

«Роданит S» — ацетилцеллюлозный пластик, перерабатываемый в изделия методом литья под давлением при т-ре ⩾165—175°. Изделия характеризуются высокой стабильностью размеров в тропич. условиях, а также большой прочностью на удар. Л. Песин

6380. Пластификаторы для поливинилхлорида. I. Применяемые на практике пластификаторы. Филлипс, Юд. II Новые разработки. Чандуик (Plasticizers for P. V. C. I. Types in current use. Pillips I., Youde P. G. II. Future developments. Chadwick E.), Brit. Plast., 1956, 29, № 9, 337—342; 342—343 (англ.)

I. Кратко описаны обычно применяемые пластификаторы для поливинилхлорида (I), методы определения пластификаторов в I. Подробно исследованы физ., мех., электрич. и др. свойства образцов **I**, пластифицированных ди-(2-этилгексил)фталатом, ди-(2-этилгексил)себацинатом, тритолилфосфатом, полипропиленадипатом и др. С. Каменская

II. Обзор патентов за 1948—1953 гг. по произ-ву пластификаторов (П) фталатных (применяют октиловый и дециловый спирты оксо-синтеза; эфиры их обладают свойствами несколько лучшими, чем диэтилгексилфталат); смешанных фталатов (преимущественно бутилбензилфталата (I); замена 5% диоктилфталата равным кол-вом I уменьшает экстракцию П керосином с 36% до 11%); из одноосновных к-т (в частности дибензойных эфиров диэтиленгликоля и дипропиленгликоля, а также эпоксидированных глицеридных масел); полимерных П [в том числе сополимера октена-1 с аллилпропионатом (мол. в. ∼1000)]. Библ. 30 назв. Л. Песин

6381. К исследованию гранулометрического состава древесной муки. Жиже, Амар (Contribution a l'étude granulométrique des farines de bois. Giger A., M-me, Hamard P.), Ind plast mod., 1956, 8, № 9, 58, 61—66 (франц.)

Исследовано влияние влажности древесной муки (ДМ), примесей, скорости вращения сита и времени просева на результаты гранулометрич. анализа ДМ. Отмечено, что при ситовом анализе ДМ следует учитывать погрешность за счет свойлачивания ДМ.
Л. Песин

6382. Техника литья под давлением тонкостенных изделий из полистирола.— (Sprøjtestøbaingsteknik ved tyndvaeggede emner af polystyren.—), Plastic, 1956, 6, № 11, 150—154, 160 (датск.)

Рассмотрены основные принципы литья под давлением изделий из полистирола и описано применяемое для литья оборудование. Л. Песин

6383. Способы формования матов из стекловолокна в США. Томпсон, Адамс (Preforming-metoder i U. S. A. Thompson W. W., Adams R. G.), Plastic, 1957, 7, № 1, 2—6 (датск.)

О способах изготовления пневматич. путем матов из стеклянного волокна в произ-ве слоистых стеклопластиков. К. Герцфельд

6384. Зависимость между адгезионными свойствами стекла и механическими свойствами стеклопластиков. Акита, Курихара (ガラス板の接着強さとガラス繊維強化プラスチックの機械的性質との關連性について, 秋田務，栗原尚美），日本機械學會誌, Нихон кикай гаккайси, J. Japan Soc. Mech. Engrs, 1957, 60, № 458, 258—262 (японск.)

В результате исследования установлено, что при высоких адгезионных свойствах стекла полученные стеклопластики (СП) характеризуются значительным сопротивлением изгибу. Отмечено, что механич. прочность СП, изготовленных на основе эпоксидных смол, выше, а усадка меньше, чем у СП на основе полиэфирных смол. В. Иоффе

6385. Термические свойства слоистых стеклопластиков. О'Брайен, Оглсби, Кавингтон (Thermal properties of laminates. O'Brien F. R., Oglesby Sabert, Jr, Covington P. C.), Mod. Plastics, 1956, 33, № 12, 158—159, 162, 164, 232 (англ.)

Изучали теплоемкость, теплопроводность и термич. расширение 15 слоистых стеклопластиков, изготовленных различными фирмами 4 видов стеклоткани с 6-ю типами смол. Содержание смолы колебалось в пределах 24—44%. Приведены результаты изучения и методы, применяемые для определения теплоемкости, теплопроводности и термич. расширения. С. Иофе

6386. Свойства стеклопластиков при высоких температурах. Кац, Голдберг (Elevated temperature properties of reinforced plastics. Katz J., Goldberg J.), Mater. and Methods, 1956, 44, № 5, 130—133 (англ.)

Проведены кривые изменения величин предела прочности и модуля упругости при разрыве, сжатии и изгибе от т-ры (в интервале 150—540°) и длительности выдержки (до 1000 час.) для стеклопластиков, изготовленных на основе фенольных (I), полиэфирных модифицированных триаллилциануратом (II) и кремнийорганич. (III) смол. При ∼20° прочностные характеристики стеклопластиков понижаются в ряду I → II → III, при кратковременной выдержке в условиях высоких т-р в ряду I → III → II и при длительной выдержке при высоких т-рах в ряду III → II → I.
Л. Песин

6387. Новый материал — искусственные смолы, армированные стеклянным волокном. Бейер (Glasfaserverstärkte Kunstharze — ein neuer Werkstoff. Beyer Wademar), Umschau, 1956, 56, № 16, 481—484 (нем.)

Смолы армированы стеклянными нитями диам. 5 и 9 μ с прочностью на растяжение соответственно 240—280 и 120—140 *кГ/мм²*. Указано, что величина предела прочности на сжатие армированной смолы (АС) зависит от свойств смолы (в частности, от величины модуля упругости). Отрицательным свойством АС является уменьшение прочности нитей при длительном нахождении в воде. Однако при применении бесщел. стекла и пропитке винилтрихлорсиланом понижение предела прочности даже при длительном нахождении АС в воде не превышает 10%. АС применяют для изготовления металлообрабатывающих инструментов, шаблонов, а также баков и ванн для к-т и масел. В электротехнике АС широко применяются, в частности, для изготовления колпаков для радиолокаторов; в судостроении — для надводн. частей. Так как АС не притягивают магнитные мины и почти не улавли-

...ваются локатором, они использованы в опытном строительстве тральщиков длиной до 32 *м*. Отмечено также широкое применение АС в автомобильной и авиационной пром-стях. Е. Штейн

6388. **Пластмассы в самолетостроении. Гордон** (Plastics for aircraft structure. Gordon J. E.), Rubber and Plast. Age, 1956, 37, № 8, 535—538 (англ.)

Даны соображения о теоретич. прочности материалов по сравнению с их фактич. прочностью и приведены примеры получения высоких прочностей у слюды, металлич. и стеклянных волокон и др. Прочность и жесткость пластиков (П), армированных элементарным волокном (ЭВ), колеблется в пределах $^1/_3$, а при высоком содержании смолы составляет $^1/_5$—$^1/_6$ прочности ЭВ. П, армированные тонкими пластинками, обладают в 4—5 раз большей прочностью и жесткостью, чем армированные волокном. Отмечено, что в США применяют тончайшие стеклянные чешуйки в качестве армирующего материала и если бы удалось устранить напряжения на краях чешуек, то прочность стеклопластиков повысилась бы в 3—4 раза. Подчеркивается необходимость получения высокопрочных и теплостойких конструкционных материалов, удовлетворяющих нуждам современного самолетостроения. С. Иофе

6389. **Полиэфирные смолы как основа конструкционных пластиков. Отс** (Polyester resins for plastic construction. Oates A. E.), Ship and Boat Builder and Naval Architect, 1956, 9, № 7, 218—220 (англ.)

Рассмотрены методы изготовления стеклопластиков на основе полиэфирных смол, формование их и комбинирование их с деревом для корпусов лодок и шлюпок. Л. Песин

6390. **Бетонные трубы, армированные стекловолокном с полиэфирной смолой.**— (Glass polyester reinforced concrete pipe.—), Brit. Plast., 1956, 29, № 8, 298—299 (англ.)

Бетонные трубы (БТ) для канализации армируют путем спиральной намотки на них ряда слоев стеклянной ровницы (СР), при одновременной пропитке СР полиэфирной смолой, отверждающейся на холоду. Установка (дан снимок) для намотки СР на БТ состоит из длинной станины токарного станка, между центрами которой закреплена БТ длиной 3,6 *м*, стойки для шпуль со СР и приспособления для пропитки СР смолой. Равномерную раскладку СР на БТ обеспечивает гребенка; угол спиральной намотки (обычно 50—60°) определяется скоростью движения стойки относительно БТ. Кол-во наматываемых слоев изменяется в зависимости от диаметра БТ. Для пропитки применяют отверждающуюся на холоду спец. бакелитовую смолу с жизнеспособностью 3 часа. После намотки СР (от 5—15 слоев для труб диам. 152—1220 *мм*) смола желатинизируется, а затем отверждается в течение 6 час. при $\sim$38°. Испытания показали, что такие трубы могут работать при внутреннем давлении до 18 *кГ/см²* и разрушаются при давл. 28—35 *кГ/см²*. Сопротивление армированных стеклопластиками БТ внешнему давлению составляет 280—560 *кГ/см²*, в зависимости от диаметра, т. е. они в 4—8 раз прочнее неармированных БТ. С. Иофе

6391. **Слоистые пластики и их роль в промышленности. Тайтус** (Laminated plastics — their role in industry. Titus Robert R.), Yale Scient. Mag., 1956, 31, № 2, 37—38, 41—42, 44, 46 (англ.)

Рассмотрены развитие произ-ва слоистых пластиков (СП); наполнители и типы смол, применяемые для изготовления СП, а также области применения СП. Приведены размеры листовых материалов, стержней и труб. Отмечено, что трубы могут быть круглого, квадратного, прямоугольного, овального и другого, более сложного сечения. С. Иофе

6392. **Жесткие слоистые пластики из виниловых смол. Де-Камп-Крейтер** (Laminates of vinyls to rigid materials. De Camp Crater Willard), Rubber and Plast. Age, 1956, 37, № 5, 309—310 (англ.)

Непластифицированный винипласт «Marvinol» (М) (преимущества по сравнению с поливинилхлоридом: большая теплостойкость, меньшая деформация под нагрузкой, устойчивость при повышенной влажности, сопротивление истиранию и пробиванию, огне- и хорошая хим. стойкость), приклеенный в виде тонкой пленки к металлич. листам, образует слоистые металловиниловые (МВ) материалы, которые легко поддаются всем видам механич. обработки при небольших изменениях в технологии, принятой для металлов, а также легко соединяются торцевой сваркой без повреждения М. Из МВ листов изготовляют футляры для пишущих и счетных машин, каркасы для телевизоров, панельные обшивки стен, покрытия хим. оборудования и др. Ткани с нанесенными на них М применяют для покрытия стен в квартирах и особенно в заводских помещениях. Покрытия из М, нанесенные на металлич. трубы, защищают последние лучше, чем окраска. Для получения прочной пленки на некоторых металлич. поверхностях металлизируют полиэфирную пленку, которую сочетают с виниловой, а затем прочно приклеивают к металлу. С. Иофе

6393. **Алюминиево-пластмассовые фольги. Брокманн, Шнелль** (Aluminium-Kunststoff-Verbundfolien. Broockmann Karl, Schnell Rolf). Kunststoffe, 1956, 46, № 6, 244—249. Carl Hanser Zeitschrifteinverl. G. m. b. H., München (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны свойства и методы испытания алюминиево-пластмассовой фольги, а также слоистого материала, состоящего из: поливиниловая пленка — алюминиевая фольга — поливиниловая пленка — ткань; поливиниловая пленка — алюминиевая фольга — полиэтиленовая пленка — ткань; полиэтиленовая пленка — алюминиевая фольга — ткань. Даны способы нанесения пластмасс на алюминиевую фольгу (дисперсий, расплава, порошка или органозолей), их склейка между собой (горячим прессованием, посредством клеев), а также методы герметизации термопластич. упаковки (обыкновенным прогревом, тепловым импульсом, ВЧ-токами.) Кроме упаковки пищевых продуктов, эти материалы применяются для упаковки хим. и фармацевтич. продуктов и ценных металлич. деталей, а также для изготовления спец. конденсаторов и светящихся вывесок. С. Иофе

6394. **Пластирив-мел. Строительный, отделочный и конструкционный материал.**— (Il plastiriv-mel. Nuovo materiale per l'edilizia, per l'arredamento e per le costruzioni civili.—), Riv. RIV, 1953, 1, № 3, 15—24 (итал.; рез. англ., нем., франц., исп.)

Слоистый пластик «пластирив-мел» (I) состоит из внутренних слоев длинноволокнистой целлюлозы, пропитанных фенольной смолой, и наружных слоев из целлюлозы, пропитанной меламиновой смолой и покрытых практически чистой меламиновой смолой (общая толщина наружных слоев 0,3—0,5 *мм*). I выпускают толщиной 1,5—5 *мм*, с твердостью от 60 до 110 по Викерсу (нагрузка 1 *кг*), уд. в. 1,42, пределами прочности (*кг/см²*): на растяжение 1300, изгиб 1500, сжатие 3200 с уд. ударной вязкостью (*кГ·см/см²*) 40 (до 50), твердостью по Роквеллу (шкала F) 65, водопоглощением за 24 часа 0,5—1%; I выдерживает длительное воздействие т-р 100—120°. I применяют для отделки торговых помещений, изготовления мебели (кресла для вагонов трамвая) и жилищ (гарнитуры спальни), кухонного оборудования и др. I приклеивают столярным или синтетич. клеем. с предварительной подго-

товкой тыловой поверхности листов (промывание бензином и абразивная обработка). Л. Песин

6395. Линолеум. Баев (Линолеум. Баев Кр. Хр.), Строительство, 1956, 3, № 7, 26—28 (болг).

Дана характеристика сырья, применяемого для изготовления линолеума (I). Описана технология произ-ва I и свойства I. Л. Песин

6396. Изготовление пенопластов из поливинилхлорида и их применение. Часть 1,2. Миямура (エラストマー法による塩化ビニル・フオームについて.1, 2. 宮村信行), ラバーダイジェスト, Раба дайдзэсуто, Rubber Digest, 1957, 9, № 2, 2—12; № 3, 39—50 (японск.)

Часть 1. Пенопласты (П) из поливинилхлорида изготовляли методом, применяемым для получения поливинилхлоридных эластомеров. Приведены физ.-мех. свойства П и области применения.

Часть 2. Описаны основные хим. свойства П и рассмотрено применение их для изготовления сидений в автомашинах, пассажирских вагонах, мебели и других изделий. Библ. 31 назв. В. Иоффе

6397. Роль клеев в промышленности. Бадли (The role of adhesives in industry. Badley S. R.), Trans. and J. Plast. Inst., 1956, 24, № 58, 337—345 (англ.)

Обзор свойств и применения в пром-сти животных, растительных, каучуковых, казеиновых и синтетич. (термореактивных и термопластичных) клеев. Л. Песин

6398. Успехи в области клеев и склеивания. Марра (Developments in glues and gluing. Marra Alan A.), Forest Prod. J., 1956, 6, № 2, 54—57 (англ.)

Наибольшее применение для изготовления клеев для древесины имеют: поливинилацетатные (I), фенольные (II), резорциновые (III), мочевинные (IV) и меламиновые (V) смолы. II — клеи горячего отверждения обладают наибольшей атмосферостойкостью, III — холодного отверждения, применяют обычно для склейки крупногабаритных узлов, V по своей атмосферостойкости сравним с II и III, но менее стоек к длительной экспозиции при повышенных т-рах. IV применяют в чистом виде или наполненные мукой, швы из IV достаточно прочны, даже будучи выдержаны в воде при ∼20°, но частично теряют прочность в условиях повышенной влажности и повышенных т-р. В последнее время применяют: смеси клеев IV и V, значительно повышающих атмосферостойкость чистыми IV; смеси II с соевой мукой; улучшенный клей из I путем сополимеризации и смешения с IV; усовершенствованный клей на основе IV путем модификации латексом (уменьшается время выдержки в зажимном приспособлении, клеевой шов получается более эластичным) или фуриловым спиртом (улучшается смачивание, уменьшается тенденция к растрескиванию клеевого шва); клеи на основе эпоксидных смол. Для более надежной оценки прочности и стабильности клеевого шва разработан ряд новых методов испытания, в частности определение уд. ударной вязкости клеевых швов при низких т-рах, холодной текучести швов, стойкости к старению при переменных циклах и др. В технологии склейки все большее распространение получает ВЧ-нагревание. Л. Песин

6399. Водостойкость и стойкость к растворителям клеевых швов в склеенном металле. Бурштын (Wasser- und Lösungsmittelbeständigkeit von Metallverklebungen (vorläuf Mitt.). Bursztyn I.), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 11, 261—262 (нем.)

Испытаны прочности клеевых швов из карбинольного клея, эпоксидных смол (ЭС), поливинилбутираля и фенолформальдегидных смол (ФС), совмещенных с поливинилбутиралем, и ФС, совмещенной с поливинилформалем (П) после одного месяца выдержки в воде (дистил. и морской) и в 6 р-рителях. Лучшие результаты получены с ЭС горячего отверждения — прочность клеевого шва почти во всех средах не изменилась (исключение составляет морская вода, в которой отмечено некоторое понижение прочности), а также с одним из типов П. Для большинства склеек морская вода оказалась одной из наиболее агрессивных сред. Л. Песин

6400. Зависимость прочности склейки от вязкости фенолформальдегидных смол различной степени конденсации. Содхи (Die Abhängigkeit der Bindefestigkeit von Phenol-Formaldehyd-Harzen verschiedener Kondensationsstufen von der Viskosität. Sodhi Jagdip Sing), Holz Roh- und Werkstoff, 1956, 14, № 8, 303—307 (нем.)

При исследовании 4 образцов фенольных смол, полученных по одинаковой рецептуре и отличающихся различной длительностью конденсации, установлено, что при увеличении глубины конденсации прочность склейки возрастает. Так при вязкости 4000, 6000, 9500 и 12 000 *спуаз* прочность склейки образцов из сосны составляла соответственно 54, 67, 78 и 88 *кГ/см²* и из бука — 48, 75, 95 и 115 *кГ/см²*. Л. Песин

6401. Клеи на основе меламиновых смол для склейки древесины. Энценсбергер (Colles aux résines de mélamine pour l'industrie du bois. Enzensberger Walter), Transform. bois, 1956, 11, № 1, 6—7, 9—13; № 2, 45—46, 49—53 (франц.)

Описаны свойства меламиновых смол и клеев на их основе. Клеевые швы (КШ) меламиновых клеев (МК) выдерживают многодневное кипячение в воде без снижения их прочности. В качестве наполнителя к МК применяют крахмал, при этом КШ получается более эластичным и достаточно водостойким. Оптимальная влажность древесины, применяемой для склейки МК, 5—13%, расход МК 130—200 *г/м²* (в расчете на жидкий клей), давление при прессовании 5—8 (для смолистых и мягких пород) до 15—20 *кГ/см²* (для твердых пород). МК применяют в качестве добавки к клеям на основе мочевинных смол в кол-ве 20—30%, что обеспечивает получение КШ, стойкого к действию кипящей воды. В последнее время отверждение МК производят с помощью ВЧ-прогрева. Приведены характеристики марок меламиновых смол, выпускаемых пром-стью. Л. Песин

6402. Пленочные клеи для мебельной промышленности. Плотникова Г. П., Миркович Р. А., Забродкин А. Г., Деревообрабат. пром-сть, 1957, № 7, 7—9

Получен пленочный клей (ПК) путем пропитки спец. бумаги р-ром мочевиномеламиноформальдегидной смолой (ММФС) и последующей сушкой ее в пропиточно-сушильном агрегате с наклонным транспортером. ММФС синтезировали при мол. соотношениях между мочевиной (I) и меламином (II) от 1 : 0,096 до 1 : 0,024 или непосредственно из I без введения II. Кол-во формалина составляло ∼1,5 моля на 1 моль I и ∼3 молей на 1 моль II. В качестве катализатора применяли уротропин. В начальной стадии процесса pH среды равнялся 7,5—8, в конце р-ции конденсации ∼6,5. Конденсацию проводили при 70° в 1-й стадии и при 85° во 2-й. Продолжительность каждой стадии ∼20 мин. Описаны технологич. процесс пропитки и сушки ПК, основные параметры режима склеивания, результаты физ.-мех. испытаний фанеры, склеенной пленкой и преимущества применения ПК. Н. Левин

6403. Термопластичные материалы и их значение для электротехнической промышленности. Странд (De nyere termoplastiske materialers betydning for elektrotekniske industri. Strand Sverre), Teknukebl., 1957, 104, № 2, 21—26 (норв.)

Обзор физ.-мех. свойств основных типов современных термопластов. Описаны методы переработки в и

делии и применение в электротехнике полистирола, полиэтилена, поливинилхлорида, полиамидов, фторполимеров, полиметилметакрилата, эфиров целлюлозы и полиэтилентерефталата. Л. Песин

6404. Физические, химические и электрические свойства полимеров этилена «марлекс». Джонс, Бок, Кларк (Physical, chemical and electrical properties of Marlex ethylene polymers. Jones R. Vernon, Boeke Paul J., Clark Walter R.), Wire and Wire Prod., 1956, 31, № 6, 661—662, 717—719 (англ.)

Полимер этилена «марлекс 50» (I) получен при низком давлении и отличается по своим свойствам от полиэтилена высокого давления (II) и от полиэтилена, полученного по способу Циглера (III). I по сравнению с II и III обладает наибольшими плотностью (0,96), степенью кристалличности (до 95%), относительной жесткостью (4), т-рой размягчения (127°), прочностью на разрыв (300 *кг/см*²), стойкостью к истиранию и наименьшими удлинением (28%) и уд. ударной вязкостью. Облучение одной и той же дозой энергии оказывает на I меньшее влияние, чем на II. Приведены рекомендации применения I для изоляции проводов и кабелей. Недостаток покрытия из I — образование трещин после нескольких часов выдерживания под нагрузкой при т-ре 121°, который устраняется в лабор. условиях тремя путями: кондиционированием; введением в I других смол; применением сополимеров I. Поведение I под действием р-рителей аналогично поведению других полимеров этилена; для защиты от окисления при повышенных т-рах и от фотоокисления при нормальных условиях применяются антиокислители и газовая сажа. I мало проницаем для газов (H_2, CO_2, O_2 H_2O) и жидкостей (спиртов, кетонов, сложных эфиров и т. д.). Электрич. свойства I аналогичны свойствам II за исключением несколько более высокой диэлектрич. проницаемости. С. Шишкин

6405. Производство облученного полиэтилена. Адамс (Irradiated polythene production. Adams J. C.), Electr. Times, 1956, **130**, № 3377, 165—167 (англ.)

Хайрад (I) получен обработкой полиэтилена (II) мощным потоком электронов. I можно применять в электронных схемах для изоляции проводов и кабелей и изготовления деталей электронного оборудования. При облучении изоляции провода из II, последняя для максим. использования энергии радиации проходит в потоке электронов дважды над роликами и под роликами через все уровни интенсивности радиации и, кроме того, медленно вращается вокруг своей оси, что обеспечивает однородность материала. Доза необходимого облучения устанавливается контрольными опытами. I имеет уд. объемное сопротивление $\sim 10^{19}$ *ом. см*, прочность на разрыв выше, чем у обычного II, диэлектрич. проницаемость 2,3 до т-ры 150°, диэлектрич. потери $< 0{,}0005$, повышенную стойкость к углеводородным р-рителям, устойчив к растрескиванию и не обладает текучестью на холоду, не коробится при температурных колебаниях. В инертной атмосфере I может работать до 350°, при т-ре $\sim 450°$ наступает разложение, но продукты деструкции не токсичны и не вызывают коррозии. Электрич. прочность I ~ 40 *кв/мм* при толщине 0,25 *мм* и ~ 28 *кв/мм* при толщине 1,14 *мм*. Перед облучением II наносится на проводник или в виде твердого материала, или в виде поропласта, после облучения провод экранируется. Приведены свойства монтажных проводов, изолированных I. I можно применять также для изготовления труб для горячей воды, пара низкого давления, углеводородов, к-т, соляных р-ров. С. Шишкин

6406. Применение гостафана в электропромышленности. Андерс (Hostaphan für die Elektroindustrie. Anders Heinz), Maschinenmarkt., 1956, 62, № 68, 6—7 (нем.)

Гостафан (I) (пленочный материал на основе гликолевых эфиров терефталевой к-ты) обладает высокими электроизолирующими свойствами и хорошей нагревостойкостью. После 4-месячного выдерживания при 130° I не обнаружил хрупкости и лишь несколько снизил удлинение при разрыве, а при меньших механич. нагрузках устойчив и при более высокой т-ре. I можно применять для изоляции электрич. машин, аппаратов, трансформаторов и проводов, а также в композиции с прессшпаном, асбестовой или стеклянной бумагой. При изолировании обмоточных проводов пленка из I конкурирует с эмальлаками, так как не имеет пор. По диэлектрич. потерям ($\operatorname{tg} \delta = 4 \cdot 10^{-3}$) и диэлектрич. проницаемости ($\varepsilon = 3{,}2$) пленка уступает некоторым другим диэлектрикам, однако превосходит их по нагревостойкости и может применяться в конденсаторостроении, в частности в сочетании с Al-фольгой. Пленка имеет высокую электрич. прочность (160 *кв/мм* при толщине 40 μ) и поэтому может применяться в виде очень тонких слоев. I обладает хорошими технологич. свойствами и высокой прочностью на надрыв, большим удлинением при разрыве, хорошим сопротивлением изгибу, морозостойкостью, устойчивостью к действию р-рителей и хим. реагентов, малой водопоглощаемостью. С. Шишкин

6407. Формованные эпоксидные смолы. Свойства и применение в электротехнике.— (Ethoxylene resin moulding. Properties and electrical applications.—), Electr. Rev., 1956, **159**, № 6, 241—242 (англ.)

«Этокс» (I) — эпоксидная смола с наполнителем, не создает проводящих мостиков и может применяться в конструкциях дугогасящих и переключающих устройств. Водопоглощаемость I $< 1\%$ после выдержки 1 год при 40° без снижения механич. прочности. I применяется для герметизации трансформаторов тока (напр. на 11 *кв*), полностью удовлетворяя требованиям к применяемым для этой цели изоляционным материалам. Стойкость эпоксидных смол к 32%-ной аккумуляторной H_2SO_4 позволяет применять их для произ-ва прозрачных аккумуляторных ящиков. Эти смолы полностью устойчивы к минер. маслу при 50°, к соляному туману. Выдержка в атмосфере промышленных газов свыше 3 лет не снижает прочности на изгиб. Хорошая адгезия смолы к меди, латуни, алюминию позволяет применять ее для маслонепроницаемых проходных изоляторов на напряжение до 15 *кв*. Достаточная механич. прочность смолы сохраняется при т-рах до 120°. С. Шишкин

6408. Усовершенствование слоистых фенопластов, применяемых для изготовления реле. Огава, Накано, Коминэ (Improvement of phenolic laminates sheets for relay. Ogawa Tateo, Nakano Hazime, Komine Akio), Repts Electr. Commun. Lab., Nippon Telegr. and Teleph. Public Corp., 1956, 3, № 11, 51—54 (англ.)

К слоистым фенопластам (СФ) для электрич. реле предъявляют повышенные требования, в особенности, к постоянству размеров при расширении и сокращении материала под влиянием влаги. Установлено, что это изменение размеров реле при $\sim 20°$ определяется, в основном, взаимодействием между смолой и бумажной основой (БО) в СФ. Приведены требования, предъявляемые к фенольной смоле и к БО, а также данные о текучести смолы в зависимости от ее конц-ии и т-ры; показана зависимость постоянства размеров СФ от текучести смолы и качества БО. С. Иофе

6409. Формы для литья пластмасс под давлением. Райт, Фанк (Plastic injection molds. Wright John P., Funke Bertil T.), Amer Machinist, 1956, **100**, № 10, 137—152 (англ.)

Рассмотрены вопросы конструирования и изготовления форм для литья пластмасс под давлением: выбор линии разъема; расположение гнезд формы; выбор толкающей системы и рекомендации по устройству толкающих шпилек; гравировка оформляющих частей формы; система водяного охлаждения; вентиляция форм. Приведены данные по допускам для деталей из пластмасс и величины усадки для полистирола, полиэтилена, целлюлозы, найлона. Отмечено, что для найлона наиболее надежно определять усадку опытным путем. Даны практич. указания по конструированию различных типов литников и рекомендации по выбору и обработке сталей для форм в зависимости от типа полости для оформления изделия. Рассмотрено устройство отдельных узлов и целых форм на ящик радиоприемника, воздушный диффузор, текстильную шпульку, детали с внутренней и наружной резьбой, с автоматич. отрывом литника. В. Лапшин

6410. Промышленность пластмасс и прессформы, изготовленные электроформованием.— (プラスチックス工業とエレクトロ．フオーミング金型)，プラスチックス， Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 6, 48—49 (японск.)

Приведена краткая характеристика металлич. прессформ, изготовленных методом электроформования и применяемых для переработки различных пластич. масс. В. Иоффе

6411 К. Виниловые полимеры. Шилднект Перев. с англ. (Polimery winylowe. Schildknecht C. E. Tłum, z angielsk. Warszawa, Państw. Wydawn. Techn., 1956, 722, 1 nlb. s., il., 71 zł) (польск.) См. РЖХим, 1957, 62076.

6412 К. Армированные пластики. Изак, Лапорт (Les plastiques armés. Uzac Roger, Laporte François. Paris, Dunod, 1957, XXIV, 335 p., ill., 3.300 fr.) (франц.)

Подробно см. РЖХим, 1957, № 22, стр. 416.

6413 К. Обработка и сварка пластмасс. Винидур, децелит и игелит. Практические вопросы и их решение. Шрадер Перев. с нем. (Zpracování a svařování plastických hmot. Vinidur, decelit a igelit. Praktické problémy a jejich řešení. Schrader Werner. Z něm. orig. Praha, SNTL, 1956, 282 s., 9.98 Kčs.) (чешск.)

6414 П. Коагуляция полимеров (Coagulating polymers) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 200615, 9.02.56

Коагуляты полимеров ненасыщ. олефиновых соединений обрабатывают в прессе во влажном состоянии. Вода отжимается, а полимер затем измельчают. Ю. Васильев

6415 П. Окись никеля и гидрид щелочного металла, как катализатор для полимеризации этилена. Феллер, Филд (Nickel oxide and alkali hydride catalyst for ethylene polymerization. Feller Morris, Field Edmund) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2717888, 13.09.55

Твердый полимер получают полимеризацией этилена при 25—250° на катализаторе, полученном добавлением 0,1—20 вес. % (от Ni) гидрида щел. металла к NiO/C-катализатору. Ю. Васильев

6416 П. Полимеризация этилена с катализатором из NiO и гидрида бора. Феллер, Филд (Polymerization of ethylene with a nickel-oxide and metal borohydride catalyst. Feller Morris, Field Edmund) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2717889, 13.09.55

Твердый полимер получают при контакте этилена с катализатором, приготовленным добавлением гидрида B, способного реагировать с водой при т-ре полимеризации с выделением H_2, к катализатору, состоящему из NiO/C. Полимеризацию проводят при 25—250°. Ю. Васильев

6417 П. Изготовление полиэтиленовой пленки. Хемперли, Смит (Polyethylene film manufacture. Hemperly William F., Smith Nelson R.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Канадск. пат. 520122, 27.12.55

Пластичную пленку, состоящую из твердого полиэтилена, имеющего средний мол. в. $\geqslant$ 15000, небольшого кол-ва смазки и ингибитора окисления, получают, пропуская полимер через нагретые валы каландра при т-ре выше т-ры размягчения. Полученный лист толщиной $\geqslant$ 0,1 *мм* снимают в направлении по касательной вниз с последнего вала каландра, вытягивают его в длину при той же т-ре (130—140°) для уменьшения толщины и быстро охлаждают растянутую пленку погружением в нерастворяющую жидкость, имеющую т-ру $<$ 80°. Ю. Васильев

6418 П. Ускорение натриевой полимеризации. Глисон, Нелсон (Accelerating sodium polymerizations. Gleason Anthony H., Nelson Joseph F.) [Esso Research and Engineering Co.] Пат. США 2732412, 24.01.56

Смесь 75—85% бутадиена и 25—15% стирола полимеризуют в присутствии 50—500 вес. ч. (на 100 ч. мономеров) углеводородного р-рителя и 1—100 вес. ч. простых алифатич. эфиров, содержащих 4—8 атомов C (напр., диоксана, диэтилового эфира, метил- или этилдиоксана). Р-цию проводят при 40—95°, применяя в качестве катализатора 1,2—8 ч. тонкодиспергированного Na. При замедлении полимеризации (при ~ 40%-ной конверсии) в смесь вводят 0,1—1,5% металлич. K, который резко ускоряет процесс. В полимеризующейся смеси может также присутствовать до 0,3 вес. ч. изопропилового спирта. С. Басс

6419 П. Модификаторы полимеризации и способ полимеризации моновиниларомaтических соединений (Polymerization modifiers and method of polymerizing monovinyl aromatic compounds) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 725869, 9.03.55

Ненасыщенные моноолефиновые соединения, содержащие $\geqslant$ 85% моновиниларомaтич. производных, полимеризуют в присутствии 0,001—5% ненасыщ. димера α-метилстирола (I), а также димеров замещ. I. Исходными мономерами являются стирол и его замещ. в ядре, *о*-, *м*- или *п*-этилвинилтолуол, винилнафталин и их смеси. Вторым сополимеризующимся в-вом может быть винил- или винилиденхлорид, этилакрилат, метилметакрилат, акрилонитрил, винилацетат, метилизопропенилкетон и α-метил- или *п*-метил-α-метилстирол. Модификатор вводят до или в процессе полимеризации. Эти модификаторы (получение см. пат. США 2429719) используют в виде смеси с 1- или 2-пентеном, которая может также содержать насыщ. димеры (производные индана). Полимеризацию осуществляют в блоке в присутствии обычных органич. перекисей или в водн. эмульсии в присутствии H_2O_2, $K_2S_2O_8$ или $(NH_4)_2S_2O_8$. Полимер коагулируют действием NaCl, $Al_2(SO_4)_3$ или HCl. Б. Киселев

6420 П. Композиции для формования. Слай (Moulding composition. Sly G.). Австрал. пат. 166742, 16.02.56

Композицию из полистирола (I), пригодную для изготовления грампластинок, получают размолом частиц карборунда и (или) карбида B с малым кол-вом I для сглаживания острых углов частиц, после чего вводят в смесь остальное кол-во I. Ю. Васильев

6421 П. Сополимеры трифторхлорэтилена (Trifluorochloroethylene copolymer) [Firestone Tire & Rubber Co.]. Англ. пат. 728557, 20.04.55

Сополимеры, используемые в виде пленок, покрытий или при изготовлении химстойких изделий (труб, прокладок, плиток и т. п.), получают сополимеризацией смеси, состоящей из 75—95% трифторхлорэтилена и 5—25% винилхлорида, в водн. эмульсии в присутствии инициаторов (H_2O_2, KBO_3, $(NH_4)_2S_2O_8$, перекиси ацетила, перуксусной или пербензойной к-ты), ионов многовалентных металлов и восстановителя. Часть винилхлорида присутствует в смеси мономеров с начала полимеризации, часть вводится в ходе процесса. Эмульгатором могут быть олеинат Na, стеарат K, алкилсульфаты и -сульфонаты Na, содержащие 8—22 атома C, Na-сульфонаты ароматич. и алкилированных ароматич. соединений, содержащих 8—22 атома C, или ди-(2-этилгексил)-сульфосукцинат. Полимеризацию можно также проводить в блоке или в р-ре, напр. в среде фторуглеводородов или фторхлоруглеводородов. Сополимеры растворимы в циклогексаноле, толуоле, бутилацетате, хлороформе, этилендихлориде и могут быть пластифицированы соволом, ацетилированным метилрицинолеатом или ди-(3,5,5-триметилгексил)-дигликолятом. Б. Киселев

6422 П. Получение поливинилхлорида для пластизолей сушкой распылением. Фурман (Spray-drying process for making plastisol grade vinyl chloride polymers. Fuhrman Albert W.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2721859, 25.10.55

Поливинилхлорид, используемый для произ-ва пластизолей, получают сушкой распылением отдельных порций поливинилхлоридного латекса при различных т-рах в пределах от 93 до 287° с интервалами по крайней мере в 5°. Высушенный материал тонко размалывают до среднего размера частиц 5—15 μ и смешивают так, чтобы каждая порция порошка, полученная сушкой при той или иной т-ре, входила в смесь в кол-ве ⩾ 20%. Ю. Васильев

6423 П. Полимеризация виниловых соединений. Суяма, Вада (ビニル化合物の重合方法. 陶山英成, 羽田育三) [三菱レイヨン株式會社, Мицубиси рэйён кабусики кайся]. Японск. пат. 5540, 2.09.54

Винилацетат (I) и метилметакрилат (II) полимеризуют в присутствии перекиси *о*-метоксибензоила (III). Напр., к 100 *г* I добавляют 150 *мл* воды и 0,23 *г* III и полимеризуют в суспензии при 70° в течение 17 мин. Полученный поли-I со средней степенью полимеризации 4520 омыляют обычным методом, получая поливиниловый спирт со степенью полимеризации 1620. При добавлении 0,12 *г* III и проведении полимеризации в суспензии при 60° в течение 45 мин. получают поли-I со степенью полимеризации 10 000. При полимеризации II в присутствии 0,0004 молей I при 50° выход поли-II составляет 90%. В. Иоффе

6424 П. Растворы полиакрилонитрила в смеси этиленкарбоната и воды. Джонс, Тодд (Compositions of matter comprising acrylonitrille polymers dissolved in mixtures of ethylene carbonate and water. Jones Evan Islwyn, Todd Stanley Minor) [Imperial Chemical Inds Ltd.]. Пат. США 2734041, 7.02.56

Полиакрилонитрил или его сополимеры с виниловыми производными (напр., с винилпиридином) растворяют в смеси, содержащей > 60% этиленкарбоната (I) и воду. Можно также предварительно смешать полимер с водой и растворить в горячем I. Напр., 20 ч. измельченного полиакрилонитрила смачивают 45 ч. воды при ~ 20°; смешивают 135 ч. I с 0,27 ч. салициловой к-ты, нагревают при сильном перемешивании до 70° и вводят влажный порошок полимера, который быстро диспергируется и растворяется. Р-р нагревают до 95° и мешают 30 мин. при 95—100° до получения прозрачного гомог. р-ра, имеющего вязкость (по падению шарика) 59 *пуаз* при 88° и пригодного для прядения волокна или изготовления пленки. Ю. Васильев

6425 П. Полимеры акрилонитрила, стабилизированные N-алкилоксиацетамидами (Acrylonitrile polymers stabilized with certain N-alkyl hydroxyacetamides) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 739644, 2.11.55

Полиакрилонитрил или его сополимеры с метилакрилатом, изобутиленом, винилацетатом, винилхлоридом или винилпиридином, а также его тройной сополимер с изобутиленом и аллиловым спиртом (все сополимеры содержат ⩾ 60% связанного акрилонитрила) стабилизируют введением 1—20% одного из соединений: N,N-диметил- или N,N-диэтилоксиацетамид; N-этилоксиацетамид, и N-этил-N-метилоксиацетамид. Напр., при стабилизации сополимера акрилонитрила с изобутиленом стабилизатор вводят в ацетоновый р-р, после чего отливают пленки. А. Дабагова

6426 П. Смеси смол (Resinous compositions) [Distillers Co., Ltd]. Англ. пат. 731545, 8.06.55

Композиция для получения волокна и пленки состоит из смеси полиакрилонитрила (или сополимера, содержащего ⩾ 85% акрилонитрила) и ⩽ 10% неотвержденного растворимого эпоксидного производного фенола. Эпоксидное производное получают этерификацией низкомолекулярного продукта конденсации фенола производными многоатомного спирта, содержащего по крайней мере один реакционноспособный атом галоида и ⩾ 1 эпоксигруппы. Эти в-ва (напр., эпихлоргидрин, эпибромгидрин, α- или β-дихлор- или дибромгидрин глицерина) могут взаимодействовать с фенольной OH-группой в щел. среде с образованием простой эфирной связи. Сополимеры акрилонитрила получают, используя в качестве второго компонента акриловой, метакриловой, малеиновой или итаконовой к-ты, их эфиров, нитрилов или амидов, винилацетата или бензоата, винилалкилкетонов, простых виниловых эфиров, винилиденгалогенидов и винилпиридина. Эпоксипроизводные синтезируют из продуктов конденсации фенола, крезолов, ксиленолов, *п-трет*-бутил-, *п*-амил, *п-н*-октил,- или *п-н*-нонилфенолов с низшими алифатич. альдегидами или кетонами. Композицию готовят, растворяя полиакрилонитрил и эпоксипроизводные в диметилформ- или -ацетамиде, этиленкарбонате, N-метил-2-пирролидоне, γ-бутиролактоне, N,N-диметилметокси- или N,N-диметилцианацетамиде, диметилцианамиде, этиленциангидрине и других, обычных для полиакрилонитрила р-рителях. В. К.

6427 П. Способ крашения (Dyeing process) [Distillers Co., Ltd]. Англ. пат. 731056, 1.06.55

Пленки и волокно на основе полимеров, содержащих > 85% связанного акрилонитрила (напр., из полиакрилонитрила или его сополимеров), окрашивают, предварительно смешивая исходный полимер с < 10% плавкой, растворимой фенолальдегидной смолы. Полученную смесь полимеров превращают в изделия и окрашивают их обычными способами. Фенолальдегидную смолу получают при конденсации фенола (крезола, ксиленола, *п-трет*-бутилфенола, *п*-октилфенола или резорцина) с формальдегидом, ацетальдегидом или пропиональдегидом. Смесь полимера со смолой получают при конденсации фенола с альдегидом в водн. эмульсии полимера или при растворении компонентов в общем р-рителе (диметилформ- или- ацетамиде, диметилметокси- или диметилцианацетамиде, диметил-β-цианопропионамиде, этиленкарбонате, γ-бутиролактоне, N-метил-2-пироллидоне, диметилцианамиде, малононитриле, этиленциангидрине, тетраметиленсульфоне, N-формилпирролидоне N-формилморфолине или N,N-тетраметиленфосфонамиде). Б. К.

6428 П. Полиэлектролиты на основе сополимеров винилароматических соединений и алкилвинилпири-

диниевых производных. Кларк (Polyelectrolytes comprising copolymers of vinyl aromatic compounds and compounds containing alkyl vinyl pyridinium. Clarke John T.) [Ionics, Inc.]. Пат. США 2732350, 24.01.56

N-алкилвинилпиридиниевую соль полимеризуют вместе с винилароматич. соединениями в среде р-рителя до образования растворимых или нерастворимых полимеров. Исходными в-вами служат стирол, винилтолуол, хлорстирол, α-метилстирол или *n*-метил-α-метилстирол и винилпиридиниевые соли ф-лы $[CH_2=CHC_5H_4NR]X$, где R — алкил (напр., CH_3) и X — анион (напр., SO_4, Cl, Br). Полимеризацию проводят в р-рителе при 20—150° (лучше при 60—110°). Нерастворимые полимеры получают при сополимеризации алкилвинилпиридиниевой соли с дивинилбензолом, диизопропенилбензолом или другими ароматич. соединениями, имеющими 2 или несколько винильных групп, связанных с ароматич. ядром. Кол-во р-рителя при сополимеризации составляет 20—70 об. %. Соотношение компонентов составляет 2—8 молей соли на 1—9 молей винильных групп винилароматич. соединения. Линейные полимеры обладают бактерицидными свойствами и применяются в качестве антисептиков, бактерицидных пленок и коагулянта для отрицательно заряженных коллоидов. Сшитые полимеры обладают отличными ионообменными свойствами и используются для получения гранулированных анионообменных смол или мембран для электродиализа с избирательной проницаемостью для анионов. Мембраны могут содержать 20—70% сольватирующей жидкости и наполнитель. Б. Киселев

6429 П. Полимеры N-алкил-N-винилбензамидов. Морнер, Лонгли (Polymers of N-alkyl-N-vinylbenzamides. Morner Richard, Longley Raymond I., Jr.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2717886, 13.09.55

Патентуется полимер • N-алкил-N-винилбензамида. Ю. В.

6430 П. Полимеры (Polymers) [Celanese Corp. of America]. Англ. пат. 728353, 20.04.55

Полимеры и сополимеры N-бензилакриламида с ненасыщ. этиленовыми соединениями (акрилонитрилом, метакрилонитрилом, метилакрилатом и метакрилатом или винилацетатом), применяемые для изготовления пленок и волокон, получают способом блочной, лаковой или эмульсионной полимеризации. Для проведения процесса используют, напр., водн. среду, которая может содержать в качестве р-рителя диметилформамид. инициатор $(NH_4)_2S_2O_8$ или $K_2S_2O_8$) и восстановитель (Na_2SO_3, $Na_2S_2O_5$, $K_2S_2O_5$ или SO_2). Для получения волокон и пленок применяют сополимеры, содержащие ⩾ 50 мол.% акрилонитрила, в р-ре диметилформамида или в смеси диметилформамида по крайней мере с равным объемом нитрометана или циклогексанона. В качестве р-рителей можно применять этиленкарбонат (также в смеси с ацетонитрилом или нитрометаном), нитрометан (также в смеси с циклогексаноном или ацетонитрилом) или муравьиную к-ту, в смеси с нитрометаном или диметилсульфоном. Выбор р-рителя или смеси р-рителей зависит от содержания акрилонитрила в полимере. Б. Киселев

6431 П. Полимеры N-ациламиноалкилзамещенных акриламидов. Дикки (Polymers of N-acylaminoalkyl acrylamide compounds. Dickey Joseph B.) [Canadian Kodak Co., Ltd]. Канадск. пат. 519390, 13.12.55

Патентуется сополимер 1—99 мол.% в-ва общей ф-лы $CH_2=C(R)-CO-N(X)-R_1-NH-A$ и соответствующего кол-ва другого мономера. В ф-ле R — метил, этил, или ацилоксигруппа насыщ. жирной к-ты, содержащей ⩽ 4 атомов С; R_1 — насыщ. углеводородный бирадикал, имеющий 2—4 атома С; X—H, ацил или группа ф-лы $-R_1-NH-$; A — остаток насыщ. жирной к-ты или алкилсульфокислоты, имеющих ⩽ 4 атомов С, остаток бензолкарбоновой к-ты, или бензолсульфокислоты. В качестве второго компонента служат винилацетат и др. (перечислено еще 30 соединений). В частности патентуются сополимеры 1—99 мол.% в-ва ф-лы $CH_2=CH-CO-NH-C_2H_4-NH-A$ (A — остаток алкилсульфокислоты, содержащей ⩽ 4 атомов С) и 99—1 мол.% акрилонитрила, а также сополимеры (в тех же соотношениях) винилметилкетона и в-ва ф-лы $CH_2=CH-CO-N(A)-C_2H_4-NH-A$, где A — остаток насыщ. жирной к-ты, содержащей ⩽ 4 атомов С или остаток бензолсульфокислоты. С. Сосин

6432 П. Сополимеры винилхлорида, высших алкилакрилатов и акрилонитрила. Вулф, Николаи (Inherently processable interpolymers of vinyl chloride, a higher alkyl acrylate and an acrylic nitrile. Wolf Robert, Nicolay Anthony A.) [B. F. Goodrich Co.]. Канадск. пат. 519714, 20.12.55

Для получения сополимера полимеризуют в водн. эмульсии смесь мономеров, состоящую (в вес.%) из 35—90 (или 40—85) винилхлорида, 5—65 (или 10—50) алкилакрилата, в котором алкильная группа имеет 5—15 атомов С (напр., октил- или 2-этилгексилакрилата) и 2—40 (или 2—30) акрилонитрила. С. Сосин

6433 П. Эпоксидные смолы, отверждаемые многоатомным алифатическим спиртом. Гринли (Epoxide resin cured with a polyhydric aliphatic alcohol. Greenlee Sylvan Owen) [Devoe & Raynolds Co., Inc.]. Пат. США 2731444, 17.01.56

Отверждение происходит вследствие образования поперечных сшивок в результате взаимодействия ОН-групп спирта с эпоксигруппами смолы. Соотношение между эпоксидной смолой и многоатомным спиртом (пентаэритритом, полиэтиленгликолем) может быть таким, что кол-во эпоксигрупп в эпоксидной смоле по крайней мере равно первичным ОН-группам спирта. Кол-во спирта может также превышать содержание эпоксидной смолы; в этом случае продукт содержит еще не вступившие в р-цию эпоксигруппы и ОН-группы спирта; при малом кол-ве спирта продукт содержит непрореагировавшие эпоксигруппы. Процесс взаимодействия смолы и спирта можно прерывать до окончания р-ции или завершать его в присутствии щел. катализатора до получения неплавкого и нерастворимого продукта. Применяемая эпоксидная смола является полиэфирным производным двуатомного фенола, имеет концевые эпоксигруппы и не содержит иных функциональных заместителей кроме эпоксигрупп и алифатич. ОН-групп. Многоатомный алифатич. спирт состоит только из атомов С, Н и О и содержит ⩾ 2 первичных спиртовых ОН-групп. Напр., 626 ч. эпоксидной смолы с т. пл. 40—45° и эпоксиэквивалентом 313 нагревают с 136 ч. пентаэритрита при энергичном перемешивании и т-ре 250° до получения прозрачной пробы. Полученный продукт имеет т. пл. (по Дюррану) 95—100°, эпоксиэквивалент 995 и ацетильное число 470. После повторного нагревания в течение 1 час. при 240° продукт переходит в неплавкое, нерастворимое состояние. Б. Киселев

6434 П. Термореактивные полимеры стирола (Thermoset styrene polymers) [Canadian Industries (1954), Ltd]. Англ. пат. 731946, 15.06.55

Термореактивные, неплавкие и нерастворимые полимеры получают сополимеризацией ⩾ 0,05 ч. винилпиридина со 100 ч. мономерной смеси, содержащей > 50 ч. стирола и ⩾ 5 ч. акриловой или метакриловой к-ты. Сополимер затем нагревают при 100—150° с ди-

глицидным эфиром дифенилолпропана или с низкомолекулярным продуктом конденсации последнего с эпихлоргидрином, который содержит ⩾ 7,5 вес.% эпоксидных групп, имеет т. пл. ⩽ 75° и вязкость ⩽ 1,65 *пуаз* в виде 40%-ного р-ра в монобутиловом эфире этиленгликоля. Соотношение эпоксипроизводного и сополимера таково, что на каждую свободную СООН-группу приходится 1 эпоксигруппа. В сополимеризацию могут быть введены также другие мономеры. Желательно, чтобы полимеризующаяся смесь содержала ⩾ 15 ч. низших алкилакрилатов. Полимеризацию можно проводить в ксилоле или его смеси с толуолом в присутствии перекиси бензоила, гидроперекиси *трет*-бутила или их смеси. При нагревании с эпоксипроизводными в композицию можно добавлять пигмент (TiO_2) и применять эту смесь для покрытия металлич. поверхностей. С. Басс

6435 П. **Ароматические карбоновые кислоты, их производные и способ их получения** (Aromatic carboxylic acids and their derivatives and processes for preparing same) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 730890, 1.06.55

Для получения линейных полимеров применяют ароматич. карбоновые к-ты, содержащие 3—12 ароматич. ядер, разделенных 2-валентными алифатич. группами, и имеющие ⩾ 2 СООН-групп, связанных с различными ядрами. Можно также применять эфиры, соли или амиды указанных карбоновых к-т, или продукты их гидрирования; некоторые из них используют в качестве стабилизаторов или пластификаторов. Многоядерные ароматич. к-ты используют для получения полиэфиров в сочетании с аллиловым, металлиловым, эталлиловым или хлораллиловым спиртом и 3-гексанолом. При нагревании полиэфиров с перекисью бензоила получают твердые прозрачные листовые материалы. Так, для получения смол используют полиэфиры из этиленгликоля и дибензилбензолдикарбоновой к-ты. В качестве пластификатора и стабилизатора для поливинилхлорида служат дигексиловый эфир дибензилбензолдикарбоновой к-ты или дикарбамилдибензилбензол. Соединения, применяемые в качестве пластификаторов, получают этерификацией к-т спиртами, диолами или триолами, содержащими 1—10 атомов С, или используют в качестве пластификаторов амиды и замещ. амиды, имеющие в качестве заместителя алкил, содержащий 1—12 атомов С. Co-, Fe-, Mn- или Pb-соли используют в качестве стабилизаторов для поливинилхлорида. Б. Киселев

6436 П. **Способ получения сложных эфиров** (Method of forming esters) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Англ. пат. 737528, 28.09.55

Алкидные смолы переэтерифицируют по свободным ОН-группам нагреванием с эфирами β-кетокарбоновых к-т (имеющими ⩾ 1 атома Н в α-положении) и низших алифатич. одноатомных спиртов. Напр., смолу, полученную из соевого масла, пентаэритрита, глицерина и фталевого ангидрида нагревают с метилацетоацетатом и хлорируют полученный продукт. Аналогично, смолу из льняного масла, глицерина и фталевого ангидрида нагревают с метилацетоацетатом, после чего обрабатывают параформальдегидом, кротоновым альдегидом, акролеином, фурфуролом или ацетальдегидом. А. Дабагова

6437 П. **Модифицированные маслом алкидные смолы** (Oil-modified alkyd resins) [Berger & Sons Ltd, L.]. Англ. пат. 729590, 11.05.55

Указанные быстровысыхающие смолы дополнительно этерифицируют, добавляя от 1/3 до 2/3 необходимого для этерификации кол-ва ароматич. дикарбоновых к-т и нагревая смесь при 215—270°. После снижения кислотности до 0 уменьшают т-ру до 162—191° и вводят от 100 до 300% (от веса к-т) ароматич. моновиниловых соединений. После окончания сополимеризации т-ру поднимают до 215—270° и продолжают этерификацию, используя оставшееся кол-во к-т до тех пор, пока кислотное число не достигнет значений < 50. Алкидные смолы получают из фталевого или нафталевого ангидридов или изофталевой, терефталевой, ортофталевой и дифеновой к-т и глицерина, пентаэритрита или дипентаэритрита. Смолы модифицируют (до степени полимеризации масла 5—10) льняным, соевым, сафлоровым или подсолнечным маслами, также обработанными многоатомными спиртами в присутствии PbO или CaO. В качестве моновинилароматич. соединений применяют стирол, α-метилстирол, винилтолуол, винилнафталин. В качестве катализаторов полимеризации могут быть использованы перекиси бензоила или *трет*-бутила и гидроперекись кумола. А. Жданов

6438 П. **Маслорастворимые полимеры** (Oil-soluble polymeric compounds) [Berger & Sons, Ltd, L.]. Англ. пат. 729424, 4.05.05

Алкидные смолы получают нагреванием поликарбоновой к-ты, многоатомного спирта и ненасыщ. монокарбоновой к-ты. Многоатомные спирты частично представляют собой арилполиоксиалкиленовые эфиры и получаются р-цией алкиленгалоидгидринов или окисей алкиленов с фенолами (резорцином, гидрохиноном, пирокатехином, орсином, флороглюцином, пирогаллолом или оксигидрохиноном) или с многоатомными многоядерными фенолами (дифенилолпропаном), полученными при конденсации фенола или нафтола с альдегидом или кетоном. Для получения смол, напр., используют *бис*-(β-оксиэтоксиэтоксифенил)-метан, *бис*- (оксипропоксипропоксифенил)- диметилметан и подобные в-ва. Для получения смол используют также насыщ. алифатич. дикарбоновые к-ты или их ангидриды, содержащие 4—36 атомов С, оксикислоты, циклич. к-ты и аддукты диеновых синтезов. В качестве одноосновных к-т применяют ненасыщ. к-ты высыхающих или полувысыхающих масел, также в форме полных или неполных эфиров многоатомных спиртов. Одноосновные к-ты могут быть полностью или частично заменены канифолью или талловым маслом. В состав реакционной смеси вводят этиленгликоль, глицерин или пентаэритрит. Полученные смолы можно смешивать с высыхающими маслами, другими синтетич. смолами, производными целлюлозы, пигментами, красителями или пластификаторами. Напр., глицерин нагревают с дегидрированным касторовым маслом в присутствии PbO, добавляют фталевый ангидрид, *бис*-(оксипропоксифенил)-диметилметан, ксилол и завершают р-цию, нагревая с обратным холодильником. Б. Киселев

6439 П. **Производство полимеризующихся полиэфиров** (Production of polymerized polyester resin materials) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Англ. пат. 727566, 6.04.55

Пресскомпозиция содержит амфиболовые волокна, состоящие в основном из силикатов 2-валентных металлов, полимеризующиеся ненасыщ. полиэфиры на основе многоатомных спиртов и поликарбоновых к-т и жидкие полимеризующиеся мономеры, состоящие только из атомов С, Н, О. Отношение волокнистого наполнителя к полиэфиру находится в пределах от 1 : 100 до 3 : 1, а отношение полиэфира к мономеру в связующем составляет 70—95 к 5—25. Полиэфиры получают р-цией малеиновой, фумаровой, итаконовой, цитраконовой или мезаконовой к-ты с двуатомными спиртами или р-цией насыщ. дикарбоновых к-т с многоатомными спиртами, содержащими 2 или 3 ОН-группы и ~1 или 2 остатка аллилового или металлилового спирта, связанных простой эфирной связью с многоатомным спиртом. Приведен перечень используемых

мономеров. Полимеризацию инициируют перекисью бензоила и другими органич. перекисями или их смесью. Композиция содержит в качестве наполнителя волокна антофиллита, тремолита, актинолита, асбеста, а также каолин, целлюлозу, кварц, слюду, окиси, гидроокиси, алкоголяты или карбонаты Ca, Ba, Sr, Mg, Zn, Cd или Hg. Б. Киселев

6440 П. Производство самозатухающих формованных изделий (Production of self-extinguishing moulded arcticles) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Англ. пат. 721341, 5.01.55

Термореактивная пресскомпозиция содержит Sb_2O_3 и ненасыщ. алкидную смолу, в которой кислотные остатки связаны с хлорированным бензольным ядром и $\geqslant$ 20% кислотных остатков содержат 2,3-ендиоильные группы. Содержание Cl составляет 6—20% от органич. части композиции, а содержание Sb_2O_3 находится в пределах от 1% до $3x$, где x — содержание Cl в %. Алкидную смолу получают из смеси, содержащей $\geqslant$ 20 мол.% малеиновой, фумаровой, итаконовой, цитраконовой или мезаконовой к-ты и моно-, ди-, три- или тетрахлорзамещ. фталевой, изофталевой или терефталевой к-ты. В качестве многоатомных спиртов используют гликоли от этилен- до декаметиленгликоля, моноацетат или моноформиат глицерина, простые моноэфиры глицерина или пентаэритрита. Часть дикарбоновых к-т можно заменить насыщ. алифатич. к-тами (от щавелевой до себациновой), бензол-, нафталин- или циклогександикарбоновой к-той или резорциндиуксусной к-той. До 5 мол.% двуатомных спиртов можно заменить глицерином или пентаэритритом, так же как и до 5 мол.% дикарбоновых к-т можно заменить лимонной к-той. В смесь можно вводить $\leqslant$ 10 мол.% одноосновных к-т, одноатомных спиртов или смоляных к-т. Композиция может также содержать наполнитель — α-целлюлозу, каолин, обрезки ткани, хлопок, древесные или стеклянные волокна, пропитанные и покрытые азотсодержащими (меламиновыми или полиамидными) смолами. Пресскомпозиция содержит также полимеризующиеся мономеры — стирол, α-метилстирол, диаллил- и диметаллилтолилфосфат, диаллилтетрахлорфталат и подобные в-ва. Б. Киселев

6441 П. Получение смолоподобных продуктов конденсации. Дейкстра, Йонге (Method of producing a resinous condensation product. Dijkstra Rinse, Jonge Jelis de) [Hartford National Bank and Trust Co.]. Пат. США 2735838, 21.02.56

Смолу фенолальдегидного типа получают смешением 1 моля фенола (I), 1 моля фурфурола (II) и $<$0,1 моля щел. катализатора (гидроокиси щел.-зем. металла, напр. $Ca(OH)_2$, NH_4OH, первичных аминов, напр. этилендиамина). Смесь нагревают до 120—170° в течение 3 час., добавляя катализатор в кол-ве, не превышающем суммарно 0,1 моля на 1 моль I. Р-цию заканчивают, когда отслаивается $<$ 1 моля воды на 1 моль I. Напр., 2 моля I смешивают с 12 *г* воды, 1,8 моля II и 2,5 *г* $Ca(OH)_2$ в круглодонной колбе с мешалкой и холодильником. Смесь быстро нагревают до 100° и далее медленно, поднимая т-ру за 1 час до 160° и поддерживая ее до окончания р-ции. Через 30 мин. после поднятия т-ры до 100° вводят 1 *г* $Ca(OH)_2$ и повторяют эту операцию 3 раза через каждые 15 мин. После введения последней порции продолжают нагревание еще 1 час, затем выливают продукт р-ции в плоский сосуд. В р-цию вступает с выделением воды 0,77 моля II. В случае введения всего катализатора за один прием р-ция длится ~ 8 час. и дает вязкий, трудно перерабатываемый продукт. Ю. Васильев

6442 П. Продукты конденсации фенолов, альдегидов и аминов. Барр (Phenol-aldehyde-amine condensation products. Barr Eugene A., Jr) [Union Carbide Canads Ltd]. Канадск. пат. 512579, 3.05.55

Термореактивная композиция состоит из термореактивной фенолоформальдегидной смолы и обезвоженного плавкого продукта конденсации двуатомного фенола, незамещ. в орто- и пара-положениях, формальдегида и ароматич. амина ф-лы $ArNH_2$, где Ar — фенил, *о*- и *п*-дифенил или *о*- и *п*-толил (напр., анилина), взятых в мол. соотношении 1 : 3 : 3. Продукт р-ции не реагирует с гексаметилентетрамином, растворим в ацетоне и нерастворим в воде и спирте. Ю. Васильев

6443 П. Производство фрикционного материала (Production of friction material) [Raybestos-manhattan, Inc.]. Англ. пат. 721219, 5.01.55

Патентуется состав из коротких волокон асбеста, наполнителя и связующего, представляющего собой 50—80%-ный водн. р-р термореактивной, частично конденсированной фенолформальдегидной смолы, полученной со щел. катализатором. 50%-ный р-р смолы можно разбавлять водой до соотношения 1 ч. р-ра и 3—8 ч. воды. Для изготовления смолы используют фенолы или их смеси, а также формальдегид или его полимеры из расчета 2,5 моля CH_2O на 2 моля фенолов. В качестве катализатора применяют 30—40%-ный водн. р-р NaOH или KOH. Напр., фенол и формалин загружают в аппарат, нагревают до 65°, добавляют в течение 1 часа 5 ч. р-ра каустич. соды, в результате чего т-ра поднимается и смесь закипает. В процессе р-ции отбирают пробы для определения степени конденсации по растворимости в воде; по достижении нужной степени конденсации р-цию прекращают. Далее смешивают 29,7 вес. ч. 53,3%-ного р-ра смолы, 42,2 ч. асбестовых волокон, 28,1 ч. фрикционного наполнителя (барита, PbO или графита), вводят в смесь смазку и ускорители отверждения смолы. Таблетированный материал выдерживают при ~ 20°, размалывают и раскатывают в виде лент, которые можно армировать сеткой из проволоки. Ленты затем режут на определенную длину и отверждают при 205°. В смолу можно добавлять р-р НК или СК в углеводородах. Б. Киселев

6444 П. Модифицированные диаминотриазинальдегидные смолы и материалы на их основе. Линденфейсер, Килтау (Modified diaminotriazine — aldehyde resinous compositions and products comprising the same. Lindenfeiser Richard, Kilthau Martin Katherine) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2732325, 24.01.56

Композиция, применяемая для изготовления декоративных слоистых пластмасс, состоит из смеси плавкой термореактивной смолы на основе продукта взаимодействия альдегида (CH_2O) и 4,6-диаминотриазина (бензогуанамина, толугуанамина, фенилацетогуанамина, N,N-диаллилмеламина) и 10—50 вес.% поливинилового пластификатора — поливинилбутираля или частично гидролизованного поливинилацетата, содержащего 3,5—25% OH-групп. В состав композиции можно вводить отвердитель. Плавкую смолу получают при нагревании водн. CH_2O и 4,6-диаминотриазина, взятых в молекулярном соотношении 1 : 1 — 4 : 1, при pH 4—9 и 60—200° до получения гидрофобного продукта конденсации, но прекращают процесс не ранее того, как будет получен продукт с пластичностью по методу «Cyanamid» 1,5 мм. 50%-ный спирт. р-р смолы при 20—25° стабилен в течение времени $\geqslant$ 5 час. Применяемый 4,6-диаминотриазин имеет незамещ. аминогруппы, связанные с атомами C в положении 4 и 6, и атом C в положении 2, связанный с ациклич. алифатич. углеводородным радикалом, содержащим 3—9 атомов C, циклоалифатич. радикалом, аралкилом, арилом или с моно-

или дизамещ. аминорадикалом, заместители в котором, связанные с атомом N, являются арилами или ациклич. алифатич. углеводородными радикалами. Полученную смолу используют для создания на слоистых декоративных пластиках твердого, прозрачного, абразивостойкого поверхностного слоя. Для получения диаминотриазинальдегидной смолы 18,7 ч. бензогуанамина, 16,2 ч. 37%-ного CH_2O и 0,06 ч. 2 н. NaOH кипятят при 94° в течение 3 час. 35 мин. После помутнения вводят еще 0,04 ч. 2 н. NaOH (pH смеси 8,1), снижают т-ру до 71°, вакуумируют при 500 *мм* рт. ст., постепенно повышая т-ру бани до 120° (не долее 10 мин.). Готовую смолу охлаждают, измельчают и просеивают. 150 ч. полученной смолы, 50 ч. поливинилбутираля, содержащего 70% OH-групп и 0,4 ч. фталевого ангидрида растворяют в 200 ч. абс. спирта. Р-р наносят на облицовочную бумагу, пропитанную меламиноформальдегидной смолой, высушивают (содержание смолы в листе $\sim$0,02 *г/см²*, летучие 4,7%) и напрессовывают на слоистый пластик на основе фенолформальдегидной смолы. Б. Киселев

6445 П. Полиэфирные смолы, модифицированные комплексными металлофеноло-азотистыми соединениями. Уэйкфильд, Шулц, Ричардсон (Polyester resins modified with complex metal-phenol-nitrogen compounds. Wakefield Harold F., Schultz Sideny J., Richardson Stanley H.) [Union Carbide Canada Ltd]. Канад. пат. 512580, 3.05.55

Патентуется растворимый в феноле комплексный продукт р-ции, содержащий: 1) соль, окись или гидроокись многовалентного металла (напр., Cd) в качестве сиккатива; 2) фенол, не имеющий других реакционноспособных групп, кроме COOH-групп и фенольных OH-групп, в кол-ве $\geqslant 4$ (или $\geqslant 3$) фенольных OH-групп на 1 атом металла; 3) азотсодержащее соединение, имеющее замещаемый атом H при азоте; к числу таких в-в относятся NH_3, NH_4OH, мочевина, первичные алкиламины и алкиленполиамины, не имеющие других реакционноспособных групп, кроме NH_2 и NH. Кол-во этих в-в достаточно для образования с металлич. соединением и фенолом (после нагревания до 220° для удаления не вступивших в р-цию исходных в-в) гомог. продукта. В р-цию вводят на 1 атом металла $\geqslant 3$ групп NH_2 (в случае мочевины или алкиленполиамина), $\geqslant 3$ молекул в случае NH_3 и $\geqslant 5$ молекул в случае NH_4OH. Ю. Васильев

6446 П. Реакция полимочевины с формальдегидом и гидролиз полученного продукта. Дитрик, Джейкобсон (Reaction of polyureas and formaldehyde and hydrolysis, and the products. Dietrich Melvin A., Jacobson Henning W.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2709694, 31.05.55

Формованные плоские изделия изготовляют из материала, полученного р-цией в сильной кислородсодержащей к-те с константой диссоциации $\geqslant 1 \times 10^{-4}$ следующих в-в: а) высокомолекулярной полимочевины, имеющей $\geqslant 50\%$ группировок —NHCONH—, характеристич. вязкость $\geqslant 0,7$ (в 98%-ной H_2SO_4 при конц-ии 0,5 *г* в 100 *мл* р-ра) и не содержащей атомов H у ароматич. атома C, активированного сильными орто- или пара-направляющими группами; б) 0,2—1,0 моля CH_2O на каждый моль —NHCONH— группы. Полученную реакционную смесь формуют и коагулируют. Далее, модифицированный CH_2O полимер гидролизуют обработкой водн. минер. к-той до тех пор, пока $\geqslant 80\%$ связанного CH_2O будет удалено из полимера и $\geqslant 0,15\%$ групп мочевины перейдет в форму уроновых групп. Ю. Васильев

6447 П. Модифицированные аминопласты (Modified aminoplasts) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 166718, 9.02.56

Патентуется продукт конденсации следующих в-в: 1) содержащего азот органич. соединения, имеющего несколько радикалов, производных от NH_3; 2) альдегидов или кетонов и 3) отрицательно заряженного полиэлектролита, лишенного амино-, амидо-, имино- или имидогрупп. Ю. Васильев

6448 П. Способ производства продуктов смешанной конденсации. Портер (Process for producing mixed condensation product. Porter Rotheus B.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 518693, 22.11.55

Меламин (I), крезол (II) и формальдегид конденсируют в водн. р-ре до образования гидрофобного продукта, который затем эмульгируют в присутствии 5—10% (от веса меламина) казеината щел. металла (напр., казеината K) и смеси лаурил- и миристилсульфата Na. В эмульсию затем добавляют анилин (III) при механич. перемешивании. Кол-во CH_2O составляет 1,5—3,5 моля на 1 моль I; II и III вместе составляют 20—40% от общего веса I, II и III. Содержание II равно 25—40% от веса II и III. Б. Киселев

6449 П. Способ получения полиамидов. Майтон (ポリアミドの製造方法, マイトンハロード, アール) [イー, アイ, デュポン, ド, ヌムール, コンパニー, E. I. du Pont de Nemours Co.]. Японск. пат. 7744, 22.11.54

Полиамиды получают полимеризацией лактамов (ε-капролактама) с использованием в качестве катализаторов гидридов щел. металлов. ε-Капролактам предварительно сушат в течение 25 час. при 25° и остаточном давл. 0,1 *мм* рт. ст. Содержание воды в высушенном продукте должно составлять $\leqslant 0,005\%$. Напр., 50 вес. ч. ε-капролактама и 0,0176 вес. ч. (0,5 мол.%) порошкообразного гидрида Li перемешивают в автоклаве в атмосфере N_2 и затем нагревают до 255°. После плавления мономера полимеризация заканчивается в течение 3—5 мин. При этом уд. вязкость полученного полимера составляет 2,28. При увеличении продолжительности полимеризации вязкость полимера уменьшается. В. Иоффе

6450 П. Продукты присоединения сульфенилгалогенидов к полимерам. Хеллер (Sulfenyl halide-polymer addition products and their preparation. Heller Frank J.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2709715, 31.05.55

Патентуется продукт присоединения жидкого полимера диена, имеющего в молекуле 4—6 атомов C и сульфенилгалогенида ф-лы R—S—X или R—S—S—X, где R — алкил, содержащий $\leqslant 16$ атомов C и X — Cl или Br. Кол-во сульфенилгалогенида не должно превышать 1 моля на каждую диеновую группу. Ю. Васильев

6451 П. Пластические композиции на основе целлюлозы (Cellulosic plastic compositions) [Soc. des Usines Chimiques Rhone — Poulenc]. Англ. пат. 729183, 4.05.55

Композиции, применяемые для получения волокна, пленок и других материалов, окрашиваемые кислыми и Fe-содержащими красителями, состоят из смеси простых или сложных эфиров целлюлозы и полимерного аминоэтилвинилового эфира ф-лы $[-CH_2-CH(OCH_2CH_2NR'R'')-]_n$, где R′ и R″ — атом H, насыщ. или ненасыщ. алифатич. углеводородные радикалы, подобные радикалам у винильной группы, содержащие или не содержащие атомы N или замещ. гетероциклы. Эфиры целлюлозы и виниловые эфиры можно растворять в общем р-рителе или суспендировать в подходящей среде. Р-ритель удаляют из композиции испарением. Материал окрашивают кислыми и хромовыми красителями подобно шерсти. Для совмещения с эфирами целлюлозы можно также использовать сополимеры нескольких эфиров, также в форме солей

серной, уксусной, муравьиной, трихлоруксусной, хлорной или фторборной к-т. Содержание полимера в композиции составляет 1—20% от веса производных целлюлозы. Волокно получают мокрым или сухим прядением и используют для изготовления равномерно окрашенных полушерстяных тканей. Напр., р-р ацетата целлюлозы в ацетоне, содержащий 5% полимерного диэтиламиноэтилвинилового эфира, подвергают прядению и полученное волокно окрашивают при обработке горячим р-ром Цианола экстра в HCOOH. В другом примере пленку погружают в р-р Цианола экстра в CH_3COOH, поднимают т-ру до 97° в течение 15 мин., выдерживают 15 мин. при этой т-ре, добавляют H_2SO_4, выдерживают еще 30 мин., затем пленку извлекают из р-ра и промывают.

Б. Киселев

6452 П. Стабилизированные, окрашенные формовочные композиции из ацетобутирата целлюлозы, содержащие пропилгаллат. Де-Крос, Тамблин (Stabilized pigmented cellulose acetate-butyrate molding compositions containing propyl gallate. De Croes George C. Tamblyn John W.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2735782, 21.02.56

Указанную композицию стабилизируют введением 1 ч. пропилгаллата и 2 ч. пигмента (TiO_2 в форме анатаза) на 100 ч. эфира целюлозы. Образцы пленки, приготовленной из смеси 100 ч. ацетобутирата целлюлозы (37% бутиратных и 13% ацетатных групп), 12 ч. дибутилсебацината, 1 ч. пропилгаллата и 2 ч. анатаза выдерживают > 4700 час. циклич. испытаний на везерометре, тогда как нестабилизированная пленка становится ломкой после 150 час. Ю. Васильев

6453 П. Пластификация сложных и простых эфиров целлюлозы. Ито (纖維素エステル又はエーテルの可塑化方法. 伊藤久雄), 財團法人野口研究所, Дзайдан ходзин ногути кэнкюсё]. Японск. пат. 8297, 15.12.54

10 ч. ацетата целлюлозы (степень замещения 56%) и 5 ч. глицеринформальацетата в 120 ч. $(CH_3)_2CO$ образуют прозрачную пленку с сопротивлением разрыву 4,30 *кГ/мм²* и относительным удлинением 33,98%.

Э. Тукачинская

6454 П. Поливинилхлорид, содержащий эфиры таллового масла и одноатомных фенолов. Поллак (Vinyl chloride resin composition containing tall oil esters with monohydric phenols. Pollack Maxwell A.). Канад пат. 518165, 8.11.55

Композиция содержит поливинилхлорид и фракцию сложных эфиров таллового масла и одноатомного фенола, свободную от в-в, перегоняющихся до 220°/2 *мм* и содержащую все эфиры, кипящие выше этой точки.

Ю. Васильев

6455 П. Метиловые эфиры полихлоркарбоновых жирных кислот, стабилизированные эпоксидированными жирными маслами, и их смеси с поливиниловыми смолами. Робичек, Сторман (Methylpolychloro fatty acid esters stabilized with epoxidized fatty oil and compositions thereof with polyvinyl resins. Robitschek Paul, Stormon Dean B.) [Hooker Electrochemical Co.]. Пат. США 2731431, 17.01.56

Патентуются композиции, стойкие к действию повышенных т-р и содержащие поливинилхлорид (или сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом, винилацетатом или винилбензоатом), метилполихлорстеарат, имеющий 3—6 атомов Cl в молекуле (напр., метилпентахлорстеарат), и стабилизатор на основе эпоксидированного или частично эпоксидированного ненасыщ. жирного масла, содержащего по крайней мере одну эпоксидную группу в кислотном остатке (напр., метил-9,10-эпоксистеарат, метил-9,10-эпокси-12-оксистеарат, продукты эпоксидирования соевого или льняного масла). Для стабилизации обычно вводят 5% эпоксидированных масел. Метилполихлорстеараты получают при хлорировании метилстеарата, полученного этерификацией продажного стеарина, вместо которого можно применять смесь олеиновой и линолевой к-ты.

Б. Киселев

6456 П. Полимеры акрилонитрила, стабилизированные β-алкиламинопропионитрилом. Стантон, Элерс (Acrylonitrile polymers stabilized with certain beta-alkylaminopropionitriles. Stanton George W., Ehlers Forrest A.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2735834, 21.02.56

Тепло- и светоустойчивая композиция состоит из полимера, содержащего ⩾60 вес.% связанного акрилонитрила, и имеет в качестве стабилизатора 1—20 вес.% (или 5—15%) соединения ф-лы (R)(R)NCH_2CH_2CN, где один R — алкил, имеющий 1—4 атома C, а другой R — тот же алкил или H. В качестве стабилизаторов применяют, напр. β-диметиламинопропионитрил, β-изопропиламино-, β-этиламино-, β-диэтиламино-, или β-н-бутиламинопропионитрил. Напр., эмульсию сополимера 80% акрилонитрила и 20% изобутилена коагулируют р-ром $MgCl_2$, промывают, высушивают, растворяют в ацетоне и к р-ру (конц-ия 15%) добавляют 15% (от веса сополимера) стабилизатора. Отливкой из р-ра получают светостойкие пленки. Ю. Васильев

6457 П. Получение высокополимеров в форме, удобной для транспортировки (Preparation of particulate highly polymeric materials in a form suitable for transport) [British Celanese, Ltd]. Англ. пат. 736956, 14.09.55

Измельченный органич. высокополимер (приводится перечень) спрессовывают при т-ре ниже т-ры размягчения в блоки, имеющие плотность ⩽ 85% (обычно 75%) истинной плотности материала. На поверхность блока наносят незначительное кол-во р-рителя и затем удаляют его, благодаря чему на блоке образуется цементирующая корка. Плотность материала до прессования составляет ⩽ 0,5 истинной его плотности. Отформованный блок должен иметь округленные ребра. Р-ритель должен проникать в блок на глубину 0,125—2,5 *мм* и затем удаляться испарением. Напр., растворимый в ацетоне ацетат целлюлозы с об. в ~0,4 *г/см³* размалывают и спрессовывают при ~ 20° в цилиндрич. форме при давл. 222 *кГ/см²*. Полученный блок имеет плотность 0,8 *г/см³*. Поверхность блока обрызгивают ацетоном и быстро испаряют его при обдувании теплым воздухом. Полученный материал хорошо транспортируется и легко измельчается при переработке. Б. Киселев

6458 П. Формование полимеров (Moulding of polymeric materials) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 721326, 5.01.55

Термопластичный материал (полиамиды, полиэфиры, полиэтилентерефталат, политрифторхлорэтилен) завертывают в лист, фольгу или пленку из материала, способного защищать полимер от окисления на воздухе; пакет помещают в цилиндр пресса, нагревая или не нагревая его предварительно, и затем подвергают давлению для выдавливания полимера из цилиндра в форму через соединяющий их канал. Приспособление имеет устройство для прорезания оболочки, содержащей полимер, в точке, находящейся над каналом. Желательно, чтобы винт ручного винтового пресса, если таковой применяется, был многозаходным.

Е. Хургин

6459 П. Изготовление формованных изделий из волокнистых материалов и смол (Procédé de fabrication d'articles moulés et durcis à partir d'une matière fibreuse contenant une résine) [American Cyanamid Co.]. Швейц. пат. 295458, 1.03.54 [Kunststoffe, 1956, 46, № 7, 333 (нем.)]

При изготовлении изделий из волокнистой пульпы ее пропитывают феноло-, мочевино- и меламиноформальдегидными или природными смолами, битумами или лаками на основе ацетил- или нитроцеллюлозы. Р-рители, введенные со смолами, удаляют при отверждении. Напр., заготовку, соответствующую по форме окончательному изделию, готовят из сваляного волокна, пропитанного триазинальдегидной смолой (триметилолмеламином), высушивают и пропитывают ненасыщ. полиэфиром (напр., продуктом р-ции этиленгликоля и диэтиленгликоля с фумаровой к-той и фталевым ангидридом, диспергированным в диаллилфталате), после чего отверждают при нагревании. Таким способом изготовляют коробки, футляры и т. п.

Ю. Васильев

6460 П. Производство слоистых листовых материалов (Manufacture of laminated sheet material) [American Sisalkraft Corp.]. Англ. пат. 728044, 13.04.55

Клеевая эмульсия, превращающаяся в гель и не обладающая текучестью при высокой т-ре, содержит в качестве дисперсной фазы водн. латекс природного или синтетич. каучукоподобного полимера, а в качестве дисперсионной среды — органич. в-ва, придающие липкость. Каучукоподобным полимером, не обладающим текучестью при т-ре эмульгирования (⩽100°), служит сополимер бутадиена со стиролом или бутилкаучук, а в качестве в-ва придающего липкость — смоляной экстракт тяжелой ароматич. нефти, кумаронинденовая смола или их смесь. Эти в-ва перед смешением с латексом можно нагревать до 80—100° и затем эмульгировать в горячем состоянии. Готовая эмульсия содержит 1—10 ч. смолы на 1 ч. эластомера. Клей может также содержать в качестве наполнителя сланцевую пыль, мел, воск, S, CaO, $Ca(OH)_2$, буру, NH_4Cl, крахмал, казеин и др.

Б. Киселев

6461 П. Производство пленок из органических термопластичных материалов (Manufacture of films of organic thermoplastic materials) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 732894, 29.06.55

Расплавленный материал непрерывно выдавливают через кольцевой мундштук, раздувают трубку до ее охлаждения и пропускают через ванну с охлаждающей жидкостью. Над поверхностью охлаждающей жидкости расположены зажимные валки, вместо которых можно использовать столб жидкости, вводимой в трубку. Последнюю слегка охлаждают снаружи потоком воздуха, обдувающим трубку на пути от головки экструдера до охлаждающей жидкости, в качестве которой обычно используют воду при т-ре по крайней мере на 20° ниже т-ры размягчения термопластичного материала. Охлаждающая жидкость может содержать растворенные или диспергированные смазывающие в-ва и дестатизаторы. Подача газа (воздуха) для раздувания осуществляется через отверстие в центре мундштука. Далее раздутая трубка протягивается через конич. башмак, погруженный в охлаждающую ванну и снабженный острым ножом, разрезающим трубку по образующей. Пленка протаскивается затем через второй формующий башмак, также находящийся в ванне, который уменьшает кривизну пленки, и проходит между направляющими валками, расположенными в ванне. Движение пленки осуществляется с помощью пары захватывающих валков, расположенных над ванной. Напр., трубку из полиэтилена выдавливают при 145° и протягивают с помощью зажимных валков через ванну с водой при 15°. Поверхность ванны расположена на 450 *мм* ниже уровня мундштука, а валки — на 25 *мм* ниже поверхности ванны. При прохождении между мундштуком и ванной трубку охлаждают воздухом, подаваемым через кольцевой охладитель с внутренним диам. 150 *мм*, расположенный на 125 *мм* ниже мундштука.

Б. Киселев

6462 П. Пропитанные листовые материалы и составы для их изготовления. Холл, Уолтон (Impregnated sheet materials and compositions suitable for use in preparing same. Hall A. M., Walton E. H.) [B. B. Chemical Co., Ltd]. Англ. пат. 726657, 23.03.55

Состав для пропитки хлопчатобумажных тканей состоит из 1—9 ч. каучука и 3 ч. новолачной смолы. Смолу, содержащую значительное кол-во гексаметилентетрамина, растворяют в этилацетате и полученный р-р (конц-ия 50%) эмульгируют в воде. Каучуковый латекс предварительно стабилизируют р-ром мочевины и казеина по англ. пат. 674885. Напр., новолачную смолу, содержащую 10 вес.% уротропина, растворяют в этилацетате, и р-р эмульгируют в воде в присутствии казеина и эмульгатора. Стабилизатор для латекса получают при взаимодействии мочевины и казеина в водн. р-ре. По окончании р-ции добавляют аммиак и глицин, стабилизатор смешивают с латексом, добавляют избыток формальдегида и смешивают эмульсии в таком кол-ве, чтобы отношение каучука к смоле составляло 2 : 1. Полученным составом пропитывают ткань и сушат на воздухе.

Б. Киселев

6463 П. Способ отделки поверхности гладких пластических материалов и изготовление приводных ремней. Лефлон (Procédé pour garnir la surface des matières plastiques lisses et son application, notamment aux courroies de transmission. Leflon (H.)). Франц. пат. 1104134, 16.11.55 [Teintex, 1956, 21, № 7, 589 (франц.)]

Приводные ремни из полиамидов покрывают фрикционной набивкой из поливинилхлорида: поверхность ремня покрывают соответствующим клеем или размягчают ее действием р-рителя и фиксируют на ней фрикционный слой.

Я. Кантор

6464 П. Изготовление безуточных лент. Даунинг (Weftless ribbons and process for forming same. Downing John) [British Celanese Ltd]. Пат. США 2734012, 7.02.56

Нетканый материал получают из параллельно расположенных нитей из целлюлозы или ее производных и (или) ацетилцеллюлозы, скрепляя их между собой водн. р-ром поливинилового спирта, пластифицированного 50—100% от веса полимера диацетата диэтиленгликоля. Воду испаряют при т-ре < 100°. Напр., движущуюся основу шириной 12,7 *мм*, состоящую из 80 нитей окрашенной ацетилцеллюлозной пряжи в 150 *денье* с 5—10 витками на 25 *мм*, покрывают при 60° р-ром (в ч.): поливинилового спирта 100, диацетата диэтиленгликоля 80, воды 720, красителя для хлопка цвета пряжи 0,5. Кол-во наносимого р-ра равно весу материала. Сушку производят при 70°. Частично высушенную ленту пропускают через трехвальцовый полирующий каландр при 90° на входе и 100° на выходе и сухую ленту сматывают в моток.

Ю. Васильев

6465 П. Гидроизоляция. Манро (Flashing. Munro Allison G.). Пат. США 2721819, 25.10.55

Многослойная, гибкая, эластичная гидроизоляция для каменных стен состоит из внутреннего влагонепроницаемого листа термопластичной, поливиниловой смолы и бумажных листов, покрывающих внутренний лист с обеих сторон и скрепленных с ним под действием нагревания. Этот составной лист гофрируют в двух направлениях и покрывают, заполняя впадины гофра, эластичным слоем битума. Материал легко изгибается и растягивается и может быть использован для защиты каменных конструкций.

Ю. Васильев

6466 П. Изготовление тонкостенных трубок из кристаллических полимеров. Франсис, Мак-

Интайр (Process for producing thin walled tubes from normally crystalline polymers. Francis Kennet L. G., McIntire John W.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2717424, 13.09.55

Упругий кристаллич. полимер винилиденхлорида расплавляют и выдавливают в виде трубки со стенками толщиной ⩾ 0,13 *мм*. Трубку проводят через охлаждающую ванну, причем скорость подачи охлаждаемой трубки в ванну и извлечения из нее должны быть равны, во избежание ее растяжения. Трубка проходит через зажимающие ролики в охлаждающей ванне, поддерживающие внутри трубки столбик инертной жидкости высотой от точки зажима до места входа трубки в жидкость. Охлажд. трубку затем проводят через другую ванну с инертной жидкостью, нагретой до т-ры ⩾ 60°, но ниже т-ры размягчения полимера. Часть трубки, погруженная в эту жидкость, остается заполненной той же жидкостью. Скорости подачи трубки в эту ванну и выхода из нее также равны. Ю. Васильев

6467 П. Нанесение покрытий на стержни. Монкрифф (Covering. Moncrieff Leslie J.) [British Celanese Ltd]. Канадск. пат. 515443, 9.08.55

Трубу из термопластичного материала, поперечное сечение которой меньше наибольшего поперечного сечения стержня, натягивают в размягченном состоянии на оправку, которая постепенно расширяет трубу до указанного максим. поперечного сечения, а затем и на стержень; при этом на внутреннюю поверхность трубы действует давление газа, вводимого через пустотелую оправку или через сквозное осевое отверстие в стержне, если таковое имеется. Е. Хургин

6468 П. Электрические аккумуляторные батареи (Electric storage batteries) [Auto-lite Battery Corp.]. Англ. пат. 729465, 4.05.55

Для изоляции кожуха батареи при укреплении в контейнере используют композицию, отверждающуюся при нагревании и состоящую из 98% фенольной смолы, содержащей катализатор, 1,5% спирта и 0,5% черного красителя. В композицию можно вводить 15—30% наполнителя (инфузорную землю, асбестовое волокно или муку из ореховой скорлупы). Место соединения между кожухом и контейнером можно вначале уплотнить пастой, состоящей из смолы, смешанной с асбестовым порошком или кварцем. А. Дабагова

6469 П. Способ вспенивания полимеров разложением *n*-карбометоксибензазида. Фуллер (Method of expanding polymeric compositions by the decomposition of p-carbomethoxy benzazide. Fuller Mack F.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2732353, 24.01.56

n-Карбометоксибензазид (I) смешивают с органич. эластомером или смолой и нагревают смесь при 93—204° в течение времени, достаточного для разложения I и выделения газа, вызывающего вспенивание полимера. Время нагревания должно быть достаточным для отверждения или вулканизации полимера. Напр., смесь (в ч.) 100 СК (неопрена W), 5 ZnO, 2 антиоксиданта, 15 масла, 3 петролатума, 4 MgO, 0,5 ускорителя и 7 I вальцуют в течение 15 мин. при 50°, загружают в форму диам. 75 *мм* и высотой 6,25 *мм*, прессуют при давл. 225 *кГ/см*^{2}, нагревая в течение 6 мин. паром с давл. 4,2 *атм*. При снятии давления из формы выскакивают диски вспененного неопрена, имеющие объем, в 6 раз превышающий объем формы. Б. Киселев

6470 П. Способ улучшения свойств пенопластов. Клингхольц (Verfahren zum Verbessern von künstlichen Schaumstoffen mit gegeneinander geschlossen Zellen. Klingholz Rudolf) [Grünzweig & Hertmann A.-G.]. Пат. ФРГ 945188, 12.07.56

Пенопласты, имеющие каналы в промежутках между отдельными пузырьками пены, обрабатывают под давлением низковязким водостойким в-вом, которое проникает внутрь пор и застывает там, образуя барьер, препятствующий проникновению влаги. Для подобной цели используют, напр. жиры, смолы, парафин или полисилоксаны. А. Казакова

6471 П. Покрытие для труб. Джей (Pipe covering. Jaye Richard C.) [The Jaye Corp.]. Пат. США 2717848, 13.09.55

Для защитного покрытия труб применяют две идентичные секции-половинки из пенопласта, дающие в сложенном виде полую форму, плотно охватывающую покрываемую трубу. Секции имеют сопряженные поверхности, на которые накладываются склеивающие покрытия для скрепления половинок между собой. Между ними закладывается защитный слой для предупреждения склеивания при хранении, удаляемый при соединении секций между собой. Ю. Васильев

6472 П. Пенопласты (Compositions cellulaires) [E. I. du Pont de Nemours]. Франц. пат. 1097345, 4.07.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 6, 1339 (франц.)]

В смоле или каучуке, не подвергавшихся термич. обработке, тщательно диспергируют N-нитрозамид ароматич. карбоновой к-ты и нагревают, получая пенопласт с равномерными порами. Я. Кантор

6473 П. Гранулированные ионнообменные смолы, содержащие наполнитель, и способ их получения (Weighted ion exchange resin granules and method of making same) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 732817, 29.06.55

Мелкораздробленные твердые частицы песка, кварца, стекла, порошкообразные Fe, Ni, Cr, Mo, монацитовый песок, окись или силикат Zn обрабатывают гидрофобизирующим в-вом (приводится перечень), смешивают 5—53 объемн. ч. наполнителя с 47—97 ч. моноалкенилароматич. углеводорода, имеющего винильную или изопропенильную группу, соединенную с ароматич. ядром (напр., со стиролом, α-метилстиролом, винилтолуолом, винилксилолом или этилвинилбензолом), добавляют небольшое кол-во дивинилбензола и перемешивают смесь в среде нерастворяющей жидкости, имеющей при 80° вязкость 20—250 *спуаз* (напр., в среде глицерина, полиэтиленгликоля, их смеси с водой или в водн. р-рах солей, загущенных метилцеллюлозой, или р-ром солей карбоксиметилцеллюлозы). Полученную дисперсию полимеризуют при нагревании в присутствии перекиси бензоила или лауроила. Полученные гранулы затем сульфируют, получая катионообменные смолы, или хлорметилируют с последующей обработкой аммиаком или аминами, получая анионообменные смолы. Применяемые в качестве носителя твердые частицы имеют уд. в. ⩾ 2,5, размер ⩽ 80 меш, в исходном состоянии смачиваются водой, нерастворимы и химически инертны по отношению к винилароматич. соединениям или их полимерам. Б. Киселев

6474 П. Катионообменные смолы (Cation exchange resins) [Farbenfabriken bayer A.-G.]. Англ. пат. 726782, 23.03.55

Доп. к англ. пат. 700867 (РЖХим, 1956, 80729). Катионообменные смолы получают конденсацией одного или нескольких ароматич. соединений, имеющих различные катионообменные группы с альдегидами или в-вами, выделяющими альдегиды. Применяемые ароматич. соединения содержат простую эфирную связь, производную от фенольной OH-группы. Процесс проводят в кислой среде при повышенной т-ре до образования геля, который затем высушивают. Наиболее желательными в-вами для конденсации с альдегидами являются продукты взаимодействия 1 моля ароматич. альдегида, содержащего ⩾ 1 COOH-группы,

с 2 молями ароматич. сульфоновых к-т, имеющих >1 этерифицированной фенольной ОН-группы, а также производные трифенилметана ф-лы $HO_3SC_6H_4CH(C_6H_4OCH_2COOH)_2$, полученные конденсацией 2 молей феноксиуксусной к-ты с 1 молем бензальдегид-2,4-дисульфоновой к-ты; для конденсации применяют также смесь феноксиуксусной к-ты и сульфокислот полициклич. углеводородов (нафталина, аценафтена) или простых ароматич. эфиров (дифенилового эфира, анизола, дифенилоксида и т. д.). Напр., Na-соль бензальдегид-2,4-дисульфокислоты и феноксиуксусную к-ту смешивают с 70%-ной H_2SO_4, вводят необходимое дополнительное кол-во феноксиуксусной к-ты и по окончании конденсации обрабатывают формальдегидом. Б. Киселев

6475 П. Полимеры с анионообменными свойствами (Polymeric compounds with anionexchange properties) [Directie Van de Staatsmijnen in Limburg]. Англ. пат. 737924, 5.10.55

Сильно основные аниониты, представляющие собой нерастворимые неплавкие смолы со множеством третичных сульфониевых групп, каждая из которых содержит ⩾2 связанных с S алкоксиарильных групп, получают: а) р-цией CH_2O в присутствии к-ты с третичной сульфониевой солью, содержащей ⩾2 алкоксиарильных групп, или со смесью алкоксиарилпроизводного с третичной сульфониевой солью, содержащей одну алкоксиарильную группу; б) р-цией CH_2O в присутствии к-ты с диалкоксиарилсульфидом и последующим нагреванием продукта р-ции с диалкилсульфатом; в) конденсацией диалкоксиарилсульфоксида с CH_2O в присутствии к-ты и последующей обработкой продукта р-ции конц. H_2SO_4 и алкоксиарилпроизводным. Аниониты особенно пригодны для удаления ионов кремневой к-ты из р-ров и регенерируются щелочью. Их можно измельчать в порошок, гранулировать или получать в виде шариков диспергированием реагирующих в-в в инертной жидкости. Их можно также формовать шприцеванием или распылением до их полной желатинизации. Пленки, листы и пластины из них могут содержать упрочняющие элементы. В приведенных примерах трианизилсульфонийхлорид и H_2SO_4 смешивают с р-ром параформальдегида в H_2SO_4 при 0°, и поддерживая т-ру р-ции < 80°. Гель после затвердения измельчают, просеивают и промывают р-ром соды для удаления ионов SO_4. Твердость продукта можно регулировать введением в реакционную смесь трифункциональных ингредиентов — анизола, фенетола или дифенилоксида. Я. Кантор

6476 П. Стабилизированные α-цианакрилатные клеи. Кувер, Дикки (Stabilized alpha-cyanoacrylate adhesive compositions. Coover Harry W., Dickey Joseph B.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2765332, 2.10.56

Клей содержит мономерный эфир α-цианакриловой к-ты ф-лы $CH_2{=}C(CN)COOR$ (R — алкил с 1—16 атомами C, циклогексил или фенил) и стабилизатор — 0,001—0,01 вес.% SO_2 и 0,001—0,05% гидрохинона. Подобный стабилизатор предупреждает, напр., полимеризацию метил-α-цианакрилата в течение 498 час. при 40°. При использовании мономера в качестве клея открытая выдержка смазанной мономером поверхности приводит к улетучиванию SO_2. Остающийся гидрохинон не препятствует полимеризации. А. Казакова

6477 П. Способ склеивания винилиденхлоридных смол с металлами. Нисиока, Такахаси (鹽化ビニリデン樹脂と金属との接着方法. 西岡正光, 高橋明)], 昭和護謨株式會社, Сёва гому кабусики кайся]. Японск. пат. 4734, 9.07.55

На очищ. (при помощи органич. р-рителя) поверхность металла наносят тонкий слой клея, приготовленного из нитрильного каучука и фенольной смолы. После сушки на этот слой наносят тонкий слой 30%-ного р-ра винилиденхлоридной смолы (степень полимеризации 400) в хлорбензоле. В случае отверждения при 100° образуется пленка толщиной 0,2 *мм*, адгезия которой к металлу составляет ~ 120 *кГ/см²*. В. Иоффе

6478 П. Производство клеев и материалов с клеевым покрытием (Manufacture of adhesives and materials with adhesive coatings) [Warren Co., S. D.]. Англ. пат. 729739, 11.05.55

Клей, приобретающий липкость при нагревании, состоит из однородной смеси мелкодисперсных частиц двух компонентов. Первый компонент (I) получают при охлаждении гомог. расплава смолы с твердым пластификатором, кол-во которого значительно больше, чем совмещающееся со смолой при ~ 20°. Второй компонент (II) получают при охлаждении гомог. расплава аналогичной или другой смолы с меньшим кол-вом пластификатора. Смола и пластификатор выбираются такими, чтобы при нагревании клея частицы сплавлялись и образующийся сплав имел бы т-ру размягчения значительно более низкую, чем составляющие исходной смеси. Клей можно изготовлять в виде водн. дисперсии, которая содержит диспергаторы (приводится перечень), дополнительные связующие (клеи животного происхождения, декстрин, растворимый казеин, натуральный латекс, низкомолекулярный полистирол, поливиниловый спирт, или различные сополимеры) и основной клеящий состав, содержащий 55—99 вес.% (лучше 60—95%) I и соответственное кол-во II. В составе I находится 70—95 вес. ч. кристаллич. пластификатора и 5—30 вес. ч. смолы; II содержит 5—25 ч. кристаллич. пластификатора и 95—75 ч. смолы. I получают сплавлением дифенилфталата, инденовой смолы и производных канифоли (по крайней мере частично растворимых в щелочи), в вес. соотношении 80 : 5 : 15. II получают при сплавлении этих же в-в, взятых в соотношении 15 : 79 : 6. В качестве пластификаторов можно использовать также ацетанилид, дициклогексилфталат или твердые ароматич. фосфаты, а в качестве смол — поливинилацетат, полистирол, эфиры пентаэритрита и полимеризованных смоляных к-т, полимеризованную канифоль, природные смолы или продукты присоединения малеинового ангидрида к сложному эфиру пентаэритрита или глицерина и канифоли. Б. Киселев

6479 П. Аппарат для вальцевания пластических масс. Суоллоу, Андерсон (Plastic milling process and apparatus. Swallow Herbert A., Anderson Henry H.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Канадск. пат. 514021, 21.06.55

Аппарат для вальцевания пластич. масс состоит из двух параллельных вальцов с взаимносцепляющимися правой и левой резьбой. Зазор между вальцами в зоне резьбы делается таким, чтобы образовался промежуток для захвата пластич. материала. На резьбовой части каждого вальца (в середине) имеется несколько кольцевых проточек, которые расположены друг против друга. Вальцы плотно охвачены корпусом; против кольцевых выточек на вальцах корпус имеет дугообразные выступы, охватывающие наибольшую часть кольцевых проточек для образования криволинейных каналов, в которых пластич. материал плавится и вальцуется. Е. Хургин

6480 П. Аппарат для получения лент и профилей из слоистых пластиков. Кейль (Vorrichtung zur Herstellung formgepreßter Bänder und Profile aus Kunstharz-Schichtpreßstoffen. Keil Alfred). Пат. ГДР 10850, 5.12.55

Листовой пропитанный материал с отдающего вала проходит через систему направляющих валков, затем разрезается на продольные полосы, которые с направ-

ляющих роликов попадают в профилирующую форму, нагретую до соответствующей т-ры. После необходимого времени формования прессформа открывается, спец. зажимное устройство протаскивает готовый профиль на длину, близкую к длине прессформы, и процесс повторяется. По другому варианту прессформа расположена на подвижном основании и в процессе прессования перемещается по столу. В конце пути прессформа открывается, возвращается в исходное положение и цикл повторяется. Г. Бабкин

6481 П. Червячный пресс для пластических масс (Schneckenpresse für organische plastische Massen) [Hermann Berstorff Maschienenbau-Anstalt G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 938441, 2.02.56

Для увеличения степени заполнения червячного пресса и его производительности диаметр червяка под загрузочным отверстием и в близко примыкающей к нему зоне делают меньше, чем в остальной его части, где диаметр червяка равен диаметру цилиндра. Е. Хургин

6482 П. Способ сварки и резки листов пластиков. Шельдаль (Method of heat sealing and severing plastic sheets. Schjeldahl Gilmore T.) [Herb-Shelly-Inc.]. Пат. США 2735797, 21.02.56

Для получения уплотненного сварного шва на нескольких слоях термопластичного материала (полиэтилена или поливиниловых смол) верхний слой пластика сплавляют с нижним узкой полосой с помощью нагреваемого электричеством инструмента, похожего на паяльник с затупленным концом. Место сварки имеет несколько меньшую толщину, чем свариваемые листы, вместе взятые. Затем, применяя другой нагретый острый инструмент, концентрирующий тепло на небольшом пространстве, разрезают листы с образованием утолщенных закругленных краев на каждом из разделяемых листов. Ю. Васильев

6483 П. Способ печати на пластических материалах. Хувер (Printed plastics and method for producing same. Hoover Keith S.) [A. B. Dick Co.]. Пат. США 2721821, 25.10.55

Пластик, не поглощающий ИК-лучей, приводят в контакт с клише из не поглощающего ИК-лучи материала, поверхность которого, соприкасающаяся с пластиком, покрывают рисунком из поглощающего ИК-лучи и выделяющего тепло в-ва. Радиацию, богатую ИК-лучами, направляют на клише в кол-ве, достаточном для образования узора, соответствующего рисунку, благодаря размягчению участков термопластичного материала, находящихся в контакте с рисунком, в то время, как остальные части пластика остаются неизмененными. Ю. Васильев

См. также: раздел Химия высокомолекулярных веществ **и рефераты:** Общие вопросы 6336, 6504, 6523, 6626. Анализ 4346, 4360, 4371. Полимеризац. смолы 3992, 4454, 4655, 5796, 6335, 6506, 6628, 6751. Полиэфиры, применение 4992, 6485, 6487, 6515. Резорцинформальд. смолы 4040. Мочевиноформальдегидные смолы 6696, 6712. Полиамиды 6738. Кремнийорганич. полимеры 6627. Пластмассы на основе природных полимеров 5794. Ионообменные смолы 4036, 4041, 4303, 4307, 4309, 4332, 5616. Техника безопасности 5189

ЛАКИ. КРАСКИ. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Редактор *М. Ф. Сорокин*

6484. Изофталевая кислота в производстве лаков. Флейтер (Isophthalsäure auf dem Lackgebiet. Fleiter L.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 12, 1081—1083 (нем.)

Сравнение свойств *изо*- (I) и *орто*-фталевой к-ты при изготовлении алкидных смол, модифицированных маслами, показывает, что фталевый ангидрид (II) менее реакционноспособен, несмотря на свойство быстро образовывать полуэфиры в начальной стадии процесса. I, по сравнению с II, менее летуча, что сокращает ее расход при изготовлении алкидных смол и позволяет повысить т-ру р-ции до 300°. I дает возможность за счет увеличения загрузки масла сократить расход глицерина или пентаэритрит-фталата. Модифицированные изофталевые алкидные смолы, по сравнению с фталевыми, содержат больше высокомолекулярных полимеров и дают быстросохнущие пленки с высокой погодоустойчивостью. Н. Гарденина

6485. О влиянии пентаэритрита на получение алкидных смол, модифицированных маслами. Мюллер (Über das Verhalten von Pentaeryhrit bei der Verarbeitung auf ölmodifizierte Alkydharze. Müller H.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 10, 839—844 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Исследовано влияние содержания золы в различных сортах технич. пентаэритрита (I), а также влияние катализаторов ускорения процесса переэтерификации при получении модифицированных алкидных смол (II) на степень окраски получаемых продуктов. I в широких пределах термически устойчив при небольшом содержании золы. Присутствующие активные составные части золы I катализируют переэтерификацию при получении II; одновременно они вызывают непредусмотренные побочные р-ции, приводящие к образованию темно-окрашенных и мутных II. Для получения II можно применять обладающие достаточной термич. устойчивостью сорта I с большим содержанием золы, а также высокоактивные катализаторы, но при этом нельзя получить II, обладающих светлой окраской. Не обнаружено разницы в поведении I, содержащего и не содержащего примесь ди-пентаэритрита. В. Уфимцев

6486. Краски на основе хлоркаучука — аллопрена. Россер (Alloprene chlorinated rubber paints. Rosser R. A.), Corros. Prevent. and Control, 1956, 3, № 11, 44—46 (англ.)

Аллопрен (I) (торговая марка хлоркаучука) содержит 65—68% хлора и представляет собой белый порошок без вкуса и запаха. I растворим в толуоле, ксилоле, сольвен-нафте, производных нафталина, кетонах и сложных эфирах. В качестве разбавителя может применяться уайт-спирит. Р-ры I образуют невоспламеняющиеся бесцветные пленки, стойкие к воде, щелочам, к-там, отбеливающим в-вам и окислителям, не обрастающие плесенью. Недостатком I является его хрупкость, которая устраняется введением пластификаторов: диоктилфталата, трикрезилфосфата, растительных масел и для химстойких покрытий — хлорированных парафинов. I применяется в виде лаков и эмалей на пигментах: рутильной TiO_2, окиси хрома, железоокисных, фталоцианиновых и др. Эмали на I очень чувствительны к наличию мелкодисперсного Fe и быстро желатинируют, поэтому перетир пигментов должен производиться в мельницах со стеатитовыми шарами. Желатинизация I в присутствии заметных кол-в Zn или Al предотвращается введением 1% эпихлоргидрина, или глицидных эфиров. Водопроницаемость пленок I аналогична политеновым. Покрытия на I применяются для защиты от коррозии наружных поверхностей аппаратов хим. з-дов, гальванич. ванн и емкостей для агрессивных сред, а также для морских сооружений. Они могут наноситься непосредственно на цемент, бетон, штукатурку, асбоцемент. Добавка I к алкидным смолам улучшает блеск, твердость, прочность на истирание, водо-щелоче- и солестойкость. К. Беляева

6487. **Эпоксидные покрытия для отделочных работ. Части 1, 2. Глейсер, Унвер, Бромстед** (Epoxy coatings for finishes. Part 1, 2. Glaser M. A., Weaver G. L., Bromstead E. J.), Nat. Lithographer, 1956, 63, № 3, 69—70; № 4, 67—68 (англ.)

Рассмотрен вопрос о применении эпоксидных покрытий для отделки и этикетировки по металлу, напр. металлич. банок. Испытания показали преимущества таких покрытий, особенно эпоксимочевинных составов по сравнению с другими; лучшую гибкость и хим. стойкость, чем подобные алкидные составы, показали составы на основе эпоксиэфиров. Значительное применение получили более новые, каталитически (при помощи полиамидов) отверждаемые эпоксидные смолы. Б. Шемякин

6488. **Лаки на основе комбинаций полиамидных и эпоксидных смол. Уиткофф** (Verven op basis van combinaties van polyamideharsen en aethoxylineharsen. Wittcoff Harold), Verfkroniek, 1956, 29, № 10, 265—271 (гол.; рез. англ.)

Описаны свойства связующих, состоящих из различных комбинаций полиамидных смол с эпоксидными. Б. Брейтман

6489. **Сильно гидролизованные ацетаты целлюлозы. Мам, Барки, Сало, Мей** (Far-hydrolyzed cellulose acetates. Cellulose derivatives. Malm C. J., Barkey K. T., Salo Martin, May D. C.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 1, 79—83 (англ.)

Указанные в-ва (I), полученные омылением высших ацетильных соединений целлюлозы при 40—60° водн. р-рами CH_3COOH в присутствии H_2SO_4 представляют интерес для применения их в качестве устойчивых, бесцветных высокополимеров, растворимых в воде или водн. смесях органич. р-рителей. Указаны примеры применения I с различным содержанием ацетильных групп для покрытий толщиной 0,025—0,125 *мм*, механич. и физ.-хим. свойства пленок как таковых и обработанных пластификаторами или сшивающими в-вами. Приведены другие примеры возможного применения I. Ю. Вендельштейн

6490. **Полистирольная эмульсия. Агабег** (Styrene type emulsion. Agabeg R. C.), Offic. Digest, 1956, 28, № 381, 890—895 (англ.)

Отмечаются хорошие пленкообразующие свойства красок на полистирольном латексе (I), включающие высокую водостойкость, прочность на истирание, длительную сохранность блеска и возможность нанесения на свежеоштукатуренные поверхности. I представляет собой подвижную жидкость (сухой остаток 40—42%) молочно-белого цвета с pH 8,8—9,2. Диаметр частиц полимера = 0,075—0,2 μ, I обладает электроотрицательным характером и благодаря этому совмещается с неионными и анионными материалами, с каучуковым и стирольно-бутадиеновым латексами и с отдельными алкидными смолами. I не совмещается с поливинилацетатом. Процесс приготовления красок на I обычный. При этом используются следующие вспомогательные материалы: пластификатор — дибутилфталат в кол-ве 30—50% на сухое в-во; стабилизатор — аммоний полиметакрилат, а также этил-, метил-, карбоксиметилцеллюлозы и полиакрилаты; диспергирующий агент — монолауринат полиэтиленгликоля; смачивающий агент — алкиларилсульфонат. Для улучшения розлива вводится небольшая добавка ксилола или амилбензола. Наиболее качеств. белая краска (приведена типовая рецептура) получается при применении смеси TiO_2 с 20% наполнителя: слюды мокрого помола или каолина в соотношении пигмент/связующее 1,5 : 1,0 и в случае повышенных требований к укрывистости — 2,5 : 1,0. Такие пигменты, как ZnO и $CaCO_3$ должны быть исключены. Для подцветки могут применяться фталоцианиновые пигменты. К. Беляева

6491. **Соображения об употреблении термина «латекс» в лакокрасочной промышленности. Детабль** (Considération sur l'emploi du terme «latex» dans l'industrie des peintures. Destable André), Peintures, pigments, vernis, 1956, 32, № 11, 992 (франц.)

Термин «латексные краски», употребляемый в США для обозначения красок на основе СК, в Англии — на основе стирольно-бутадиеновых эмульсионных полимеров, также может относиться к краскам на основе НК, модифицированного НК, хлорированного каучука. Б. Брейтман

6492. **Современные поливинилацетатные дисперсии. Ризе** (Moderne Polyvinylacetat-Dispersionen. Riese W. A.), Chem. Rundschau, 1957, 10, № 5, 97—98 (нем.)

Общие сведения о поливинилацетатных латексах и эмульсионных красках на их основе. К. Беляева

6493. **Кадмиевая киноварь — новый класс пигментов. Пфлейдерер** (Cadmiumzinnober, eine neue Klasse von Pigmenten. Pfleiderer H., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 12, 1073—1076 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

В качестве заменителя кадмиевой красной, применение которой ограничивается высокой стоимостью Se, был разработан метод получения нового пигмента, состоящего из CdS и HgS и названного кадмиевой киноварью. Пигмент, видимо, содержит компоненты в форме смешанных кристаллов, на что указывают предварительные рентгенологич. исследования. Цвет пигмента, в зависимости от соотношения CdS к HgS, имеет диапазон от светло-оранжевого до очень темного каштанового. Пигмент имеет высокую укрывистость, хорошую светостойкость, может применяться при т-ре ниже т-ры сублимации HgS (580°). Пигмент не токсичен, так как ртуть в нем находится в виде сернистой соли. Н. Гарденин

6494. **Влияние растворителей на диспергирование и сгруживание пигментов. Даниэль** (The influence of solvents on pigment dispersion and seeding. Daniel Frederick K.), Offic. Digest, 1956, 28, № 381, 837—857 (англ.)

При перетире в шаровых мельницах обычно загружается полное по рецептуре кол-во пигмента, часть связующего и основная масса р-рителя. Производилась проверка степени сгруживания TiO_2 после введения недостающего по рецептуре кол-ва связующего — алкидной смолы с 60—70% сухого остатка к полностью перетертому пигменту, при условии варьирования природы р-рителя, как при перетире, так и в р-ре алкида. Обнаружено, что при перетире TiO_2 на ксилоле (I) происходит сильное сгруживание вплоть до выпадения плотного неразмешивающегося осадка, на уайт-спирите (II) — меньшее и наименьшее — на р-рителе без запаха (III), т. е. на уайт-спирите, очищ. от ароматич. углеводородов. Дальнейшие опыты по перетиру на III с последующим введением алкида на I показали полное отсутствие сгруживания, в то время как при перетире на I с последующим введением алкида на III сгруживание наблюдалось. Автор связывает это явление не только с активностью р-рителей, но и с величиной их поверхностного натяжения, которое для I равно 27,2, для II — 25,1 и для III — 23,4 *дин/см*. Даются практич. рекомендации производить перетир на наименее активном р-рителе с наименьшим поверхностным натяжением, напр. на II, а потом вводить алкид в р-ре в активном р-рителе, напр. I. Приведенные данные меняют обычные представления о целесообразности применения во всех случаях наиболее активных р-рителей и, кроме того, обнаруживают еще одну при-

чину сгруживания пигмента в эмалях, помимо общеизвестной, приписывающей это явление главным образом повышенной кислотности связующего.

К. Беляева

6495. О порошкообразном цинке как пигменте в красках. Бальби (A proposito dello zinco in polvere come pigmento per pitture. Balbi Giorgio), Pitture e vernici, 1957, **13**, № 1, 47—50 (итал.)

Металлический Zn (I) чистотой 94—97% (обычно, со средним диаметром частиц 4—8 μ, в особых случаях со средним диам. 1—3 μ и предельными диам. 0,5—10 μ) успешно применяют в качестве пигмента в масляных и алкидных красках, а также красках на основе полистирола, хлоркаучука и поливинилацетата, чаще всего в смеси с ZnO в соотношении 80 : 20. В ряде случаев лакокрасочные покрытия с I, характеризующиеся высокой абразивостойкостью и водостойкостью, заменяют гальванич. цинкование. Достоинством красок с I является также возможность получения относительно ярких тонов, в частности, при сочетании с хромовыми пигментами, а также их высокая термостойкость, достигающая 480—540°. Одно из наиболее важных применений красок с I — покрытие внутренних поверхностей хранилищ питьевой воды и защита корпусов судов.

Л. Песин

6496. Оценка веществ, предотвращающих образование пленок на поверхности не пигментированных связующих.— (An evalution of antiskinning agents in clear vehicles.—), Offic. Digest, 1956, **28**, № 382, 1083—1088 (англ.)

Испытывалось 8 различных в-в, предотвращающих образование пленок на поверхности («анти-скиннингов») (I) в 4 связующих: двух лаках на тунговом масле с фенольной смолой и пентаэритритовым эфиром канифоли и двух пентафталевых смолах: на льняном и соевом маслах 25 и 35% жирности, соответственно. Приведены результаты испытаний в течение 45 дней, включающие изменение вязкости, цвета, запаха и времени высыхания при условии введения различных кол-в I, а именно $^1/_{16}$, $^1/_8$, $^1/_4$, $^1/_2$ и 1% I, считая на сухое связующее. Полученные результаты не позволяют оценить сравнительную эффективность отдельных I по отношению ко всем связующим, а свидетельствуют о том, что для каждого данного связующего должен быть экспериментально подобран тип I и его дозировка.

К. Беляева

6497. Катионные поверхностноактивные вещества в лакокрасочном производстве. Басс (Cationic surface-active agents in paint manufacture. Bass D.), Paint Manufact., 1957, **27**, № 1, 5—9 (англ.)

Катионные поверхностно-активные в-ва (I), очень сильно адсорбируясь на твердых поверхностях, образуют более или менее непрерывную мономолекулярную пленку; применяются для смачивания и диспергирования пигментов, улучшения стойкости водоэмульсионных красок при т-ре замерзания — таяния, для составов, образующих снимающиеся, свободные пленки, для очистки кистей для задержки развития коррозии и для бактерицидных красок. Одним из интересных применений I является широкое использование «флашинг-процесса» пигментов, т. е. перевода последних из водн. фазы в масляную без сушки и измельчения, основанного на покрытии частиц пигмента водоотталкивающим слоем, придающим пигментам лиофильные свойства, при которых происходит предпочтительное смачивание маслом. Приведены два типовых грунтовочных состава на основе свинцового сурика — льняного масла и красной окиси железа — алкидной смолы, к которым, для улучшения адгезии и противокоррозионных свойств добавляли I в виде N-триметилендиаминдиолеата, легко растворимого в указанных связующих и неполярных р-рителях. Испытания показали, что такие составы можно наносить прямо на влажные металлич. поверхности без уменьшения их ингибитивной силы против ржавления и применять для покрытия судов, пирсов (пристаней) и мостов.

Б. Шемякин

6498. Некоторые вопросы пластифицирования лакокрасочных пленок. Неде (Quelques aspects de la plastification des films de vernis et de peintures. Nedey Georges), Peintures, pigments, vernis, 1957, **33**, № 2, 122—132 (франц.)

Рассматриваются вопросы пластифицирования высыхающих лакокрасочных пленок в зависимости от природы связующего. Библ. 26 назв.

Б. Шемякин

6499. К действию пластификаторов. Енкель (Zur Wirkung der Weichmacher. Jenckel Ernst), Dtsch. Farben-Z., 1957, **11**, № 4, 135—144 (нем.)

Обзорная статья о действии пластификаторов на пленкообразующие в-ва.

Б. Шемякин

6500. Правила, регулирующие скорости испарения разбавителей для красок при смешивании двух нефтяных компонентов (разбавителей). Уотерс (The principle of directed effect in the blending of two petroleum paint thinners to adjust evaporation rate. Waters George W.), Paint Ind. Mag., 1956, **71**, № 10, 22, 26 (англ.)

Испарение 40—60% разбавителей из лакокрасочных составов имеет большое значение для характеристики высыхания пленки. Необходимо максимально регулировать скорость испарения первых 50 объемн. %, так как добавление тяжелых, более медленно улетучивающихся разбавителей к быстро испаряющимся разбавителям, в бо́льшей степени влияет на последние 50 объемн. % разбавителя, чем на первые 50 объемн. %. Добавление легких разбавителей к тяжелым, наоборот, более значительно влияет на первую половину общего времени испарения и в меньшей степени на вторую половину, т. е. влияет на наиболее существенную часть кривой испарения. Для иллюстрации графически рассматриваются 6 систем, каждая из которых состоит из двух разбавителей. Практически разбавитель следует выбирать во взаимосвязи с желаемой скоростью высыхания покрытий.

Б. Шемякин

6501. Обнаружение следов активной серы в растворителях. Хубер (Nachweis von Spuren aktiven Schwefels in Lösungsmitteln. Huber Max), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1957, **23**, № 3, 95 (нем.)

Для лаков, применяемых в часовой пром-сти, рекомендуется использовать только такие р-рители (I), которые не действуют на серебро, т. е. не содержат вызывающей коррозию S. Для обнаружения следов, содержащих S соединений, наиболее чувствительным методом является метод испытания I на серебряной пластинке, которая чернеет в случае содержания в I соединений S.

Б. Шемякин

6502. Покрытия из пластмасс, наносимые газопламенным напылением, и их применение. Санчис (Los plásticos proyectados por pistola y sus aplicaciones. Sanchiz E. Jr), Rev. plást., 1956, **7**, № 39, 147—148 (исп.)

Обзор антикоррозийных свойств полиэтилена, ацетилцеллюлозы, полиамидов, полистирола и различных видов каучука, а также методов их газопламенного напыления на аппаратуру, работающую в агрессивных средах.

Л. Песин

6503. Разрушение защитных покрытий от действия плесени и бактерий (литературный обзор) [Deterioration of protective coatings due to molds and bacteria (Bibliographic study)], Offic Digest, 1956, **28**, № 382, 954—962 (англ.)

6504. О лакировании легких металлов. Бейлер, Шнейдер (Über die Lackierung von Leichtmetallen,

Beyeler Emil, Schneider Walter), Aluminium Suisse, 1956, 6, № 6, 193—200 (нем., франц.)

Дан обзор лаков, применяемых для защиты от коррозии и для декорирования легких металлов и их сплавов, в частности Al в виде литых изделий, листов и фольги.

Б. Брейтман

6505. **Покрытия зданий красками в тропиках. Мадесклер** (Les revêtements peintures «batiment» en atmosphère tropicale. Madesclaire Jean), France outremer, 1956, 33, № 320, 51, 53 (франц.)

В тропич. условиях (действие солнца, влаги), где особенно активно развиваются плесень и различные бактерии, получают распространение современные эмульсионные краски, в частности латексные краски на основе стирольнобутадиеновых сополимеров. Они отличаются легкостью применения и ухода, быстрой сушкой, высокой конц-ией при низкой вязкости, стойкостью к истиранию, хим. стойкостью и сохранением гибкости пленок, отсутствием токсичных и воспламеняющих элементов. Их можно наносить непосредственно на многие поверхности, кроме железной (требуется антикоррозионное покрытие). Поливинилацетатные эмульсии дают неводостойкие краски, поливинилхлоридные — содержат пластификатор, который пенетрирует в подложку, полиакриловые эмульсии дороги. Рекомендуют нанесение очень тонких (0,1 μ) силиконовых пленок для придания несмачиваемости поверхности, но на такие пленки нельзя наносить другие краски.

Б. Брейтман

6506. **Полиметилен и лакированный полиэтилен. Пинский** (Polymethylene und lackierte Polyäthylene. Pinsky Jules), Verpackungsrundschau, 1956, 7, № 10, Beilage, 77—78 (нем.)

Лакировкой (состав лака не указан) полиэтиленовой тары (бутылок, фольги и др.) для пищевых продуктов, косметич. и фармацевтич. препаратов, а также освоением для этих целей нового материала — полиметилена, удалось достигнуть значительного снижения ее проницаемости. Приведены сравнительные данные по проницаемости различных р-рителей, масел, воды и кремов при хранении в таре из полиметилена и полиэтилена (как обычного, так и лакированного).

К. Беляева

6507. **Обработка поверхности и лакировка жести при промышленной переработке. Андерс** (Oberflächenvorbehandlung und Lackierung von Blechen in der industriellen Blechverarbeitung. Anders Heinz), Blech, 1957, 4, № 2, 42—44 (нем.)

Для лакировки жести после ее фосфатирования применяют кислотно-отверждаемые лаки на основе мочевинных, меламиновых, чистых фенолформальдегидных или модифицированных мочевино- и меламиноалкидных смол. В качестве защитных противокоррозионных лаков для облицовки жестяных коробок применяют, как правило, неядовитые материалы — лаки на виниловых, фенольных, эпоксидных смолах и масляные лаки. Рассматриваются общие вопросы внутренней лакировки коробок и применяемые материалы.

Б. Шемякин

6508. **Прибор для измерения летучести разбавителей. Мак-Гайган** (Thin film evaporometer. McGuigan J. P.), Paint and Varmish Prod., 1956, 46, № 12, 31—35 (англ.)

Для оценки летучести и общего действия разбавителей и р-рителей, применяемых для автомобильных лаков, используют спец. прибор-измеритель испарения из тонких пленок, в который подается поток кондиционированного воздуха (относительная влажность равна 0, т-ра воздуха 21°).

Б. Шемякин

6509. **Огнезащитные краски. Дюраффур** (Essais de réaction aufeuet peintures ignifuges. Duraffour F.), Peintures pigments, vernis, 1956, 32, № 11, 983—989 (франц.)

Описан аппарат для проведения опытов по определению горючести материала (краски), представляющий собой камеру, в которой находится образец (30 × 40 *см*), закрепленный под углом 45° к тепловым лучам, попадающим в камеру через выходное отверстие от электрич. кварцевого излучателя. Мощность излучения 320 *вт*, т-ра — 805°. Т-ра измеряется термопарой у входного отверстия. Образец получает 0,972 *кал/см²/сек.* Опыт продолжается 10 мин. Регистрируют время до загорания экспонируемой стороны, продолжительность горения, загорание неэкспонируемой стороны, максим. высоту огня, средний подъем т-ры. Приведены графики изменения т-ры для каждого вида материалов.

Б. Брейтман

6510. **Технология полировальных восков и методы испытания. Джонс** (Wax polish technology and testing methods. Jones C. L.), Paint Technol., 1957, 21, № 233, 43—48 (англ.)

Кратко описаны различные полировальные композиции и основные требования к ним, в зависимости от их назначения (для кожевенных товаров, для полов и др.). Приведена методика определения блеска теплостойкости, способности к удерживанию р-рителя и др. Для определения консистенции, вязкости и тиксотропности применяются вискозиметры ротационный и крутильный. Твердость пасты определяется с помощью пенетрометра. Дано описание этих приборов. Приведен подробный перечень требований к полировальным материалам по действующим технич. условиям: стабильность, содержание твердого в-ва, глянец, водо- и абразивная стойкость, отсутствие отлипа и др.

М. Ваньян

6511. **Современные направления в составлении рецептур мастик для пола. Вассерман** (Modern trends in wax formulations. Wasserman Kurt J.), Paint and Varnish Prod., 1956, 46, № 9, 36—39, 68 (англ.)

6512. **Процессы перемешивания. Капитани** (Il processo di mescolazione. Capitani Andrea), Ind. vernice, 1956, 10, № 8, 201—205 (итал.)

Описание и специфика современных перемешивающих устройств, преимущественно быстроходных турбинных мешалок и др., применяемых в частности в лакокрасочном произ-ве.

Л. Песин

6513 П. **Фениламинопропандиолы и их производные** (Phenylaminopropanediols and their derivatives) [Lepetit Soc. per Azioni]. Англ. пат. 731397, 8.06.55

Сополимеры аллилглицидного эфира и стирола, сополимеризованные через мономерные олефиновые связи и содержащие 65—90 вес. % сополимеризованного стирола, получают полимеризацией (напр., в блоке), смеси мономеров в присутствии катализатора—O_2, воздуха, перекиси бензоила, ди-*трет*-бутилперекиси, 2,2-*бис*-(*трет*-бутилперокси)-бутана или α, α¹-азодиизобутиронитрила; стирол можно вводить в реакционную смесь частями. Эфиры этих сополимеров с ненасыщ. к-тами высыхающих масел (приводится перечень масел), получают нагреванием сополимера с к-той или высыхающим маслом в присутствии NaOH. Р-ры сополимеров и в особенности их эфиров в органич. р-рителе (ксилоле), смешанные с сиккативами и пигментами (TiO_2), применяются для покраски поверхностей.

Я. Кантор

6514 П. **Материал для покрытий горячей сушки для электрокабелей Фурукава** (電線等の焼付塗料の製造方法. 古川 六). Японск. пат. 3491, 15.06.54

140 ч. поливинилформаля в 700 ч. фурфурола смешивают с 10 ч. полиэфирамида и 150 ч. C_6H_5Cl.

Э. Тукачинская

6515 П. Производство модифицированных алкидных смол (Production of modified alkyd resins) [Rohm and Haas Ges.]. Англ. пат. 731447, 8.06.55

Смешивают низкомолекулярные полимеры или сополимеры эфиров (I) акриловой к-ты и одноатомных спиртов и (или) их α-замещ. продуктов с моно- или диэфирами (II) жирных масляных к-т и многоатомных спиртов, и с одной (или более) поликарбоновой к-той или ее ангидридом и затем нагревают смесь. Смешивание можно делать и при нагревании. II добавляют пока смола негомогенна. Отношение уд. вязкости I к конц-ии I в *г/л* (в хлф. при 20°) должно быть 0,02. Многоатомные спирты, используемые при изготовлении II, содержат 3 или более OH-групп (глицерин, 1,2,4-бутантриол, триметилолпропан) или представляют смесь 2-атомных спиртов (гликолей) с одним спиртом, содержащим более трех OH-групп. Полученная смола растворима в ароматич. соединениях (ксилоле, бзл.), эфирах одно- или полиатомных спиртов (этилацетате), кетонах; совмещается с основными пигментами (ZnO), нитроцеллюлозой и может быть эмульгирована. Пример: полиметилметакрилат смешивается с моноглицеридом льняного масла. К негомог. смеси сразу, или после нагревания до 220° и охлаждения до 120°, добавляется фталевый ангидрид и окись свинца и смесь нагревается 10 час. при 270°.
Б. Киселев

6516 П. Процесс производства лаков, красок и покрытий на их основе. Яффе (Procédé de fabrication de laques, vernis et peintures et produits obtenus par leur application. Jaffe Fritz) [Scado Kunstharsindustrie N. V.]. Франц. пат. 1110320, 10.02.56

Патентуется способ получения лаков, красок и связующего для них из эпоксидных смол и сочетаний их с полиизоцианатами. По одному из примеров приготавливают р-р 217 *г* эпоксидной смолы типа «эпикот 1001», 75 *г* метилизобутилкетона, 75 *г* целлозольвацетата и 175 *г* толуола. Р-р смешивают с 420 *г* противокоррозионного пигмента — свинцового сурика. Полученный грунтовочный состав смешивают непосредственно перед применением с 84 *г* р-ра полиизоцианата (десмодура TH) с 75%-ным содержанием сухих в-в. Грунтовка пригодна для применения по железу, быстро высыхает и образует пленки с хорошей адгезией, очень водостойкие. Описаны пигментированные и чистые лаки — белой эмали пигментированной рутилом TiO_2, лака для нанесения способом распыления, пигментированного литопоном, тетрахроматом цинка и Al-пудрой с подцветкой сажи и др. Б. Шемякин

6517 П. Порошкообразная красочная композиция. (Composition de peinture en poudre) [Chimie et bâtiment]. Франц. пат. 1115163, 20.04.56

Композиция содержит не менее 10 вес. % казеина и не менее 7 вес. % активированной извести. Остальную часть ее составляют природный карбонат кальция, окрашивающие в-ва и терпинеол. Казеин преимущественно используют молочный, белый, тонкоизмельченный. Активированную известь получают обработкой (гашением) негашеной извести свежеприготовленным р-ром каустич. соды и воды. Применяемые пигменты должны быть стойки к извести. Кол-во терпинеола составляет 0,5% от веса активированной извести. Его вводят для удаления влажности порошка. Активированная известь фиксирует казеин, делая его непортящимся и краску после применения моющейся. Компоненты краски смешивают в краскотерке. Перед применением краску разводят водой. Пример (в %): казеина 11, активированной извести 7,7, литопона 10, синего пигмента 0,3, карбоната кальция 71. При смешивании компонентов добавляют 0,5 терпинеола, от общего веса активированной извести. Б. Брейтман

6518 П. Усовершенствованный продукт для ухода за покрытиями. Генар (Produit d'entretien perfectionné. Guenard Jean-Marie-François-Xavier) [Stéarinerié Dubois fils]. Франц. пат. 1110467, 13.02.56

Продукт для ухода за покрытиями паркета, линолеума и пр. содержит, помимо обычных продуктов (напр., воска), определенное кол-во смолы типа полиакрилата или полиметакрилата (приведен перечень) в форме эмульсии или р-ра, соответственно состоянию основных продуктов. Пластификаторы, р-рители, эмульсионные среды подбирают с учетом совместимости компонентов. Изобретение применимо для мастик пастообразных, жидких и порошкообразных. Пример (в вес. ч.): карнаубский воск 13, олеиновая к-та 2,7, вода 77,6, морфолин 1,7, поли-*n*-циклогексилфенилметакрилат (в виде латекса) 5. Б. Брейтман

6519 П. Получение нерастворимых оттисков типографской краски при взаимодействии их с эфиром титана или циркония (Insolubilisation de l'encre d'imprimerie par réaction sur un ester de titane ou de zirconium) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Франц. пат. 1109569, 31.01.56

Метод улучшения качества и получения нерастворимых, быстровысыхающих оттисков типографской краски состоит во введении в состав краски способного к полимеризации органич. полигидроксильного в-ва с мол. весом не < 500 (напр., нитроцеллюлозы, бис-ф нолэпихлоргидрина или касторового масла), которое в последующем вступает во взаимодействие в стехиометрич. соотношении немедленно после нанесения краски в жидком состоянии на поверхность и получения оттисков, с вводимым в краску алкоголятом титана или циркония с алифатич. спиртом, содержащим 1—8 атомов C (напр., изопропилтитанатом или цирконатом, этил- или бутилтитанатом). Б. Шемякин

См. также: Синтетич. глицерин 5485, 5486. Алкидные смолы 6437, 6438. Гетероцепные полиэфиры 6800—6802. Очистка хлопкового масла 6048. Антиоксиданты 6120. Подготовка поверхности 4983. Антикоррозионные покрытия 4947, 4977, 4989, 4992, 4994—5003. Хроматография фенолов 4362. Анализ непредельных к-т 6080. Определение COOH-групп в полиэфирах 4346. Рефрактометры 4410, 4411

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

6520. Об образовании полостей в губчатых изделиях из латекса. Гилс, Кларксон (Sur la production de cavités dans les objets en mousse de latex. Gils G. E. van, Clarkson H.), Rev. gén. caoutchouc, 1957, **34**, № 3, 251—253, 279, 292, 294, 2[illegible] (франц.; рез. англ., нем., исп., итал.)

Одной из возможных причин образования полостей является разложение ускорителей типа дитиокарбаматов, напр. диэтилдитиокарбаматов Na (вулкафор SDC), Zn (ZDC), этилфенилдитиокарбамата Zn (P экстра N) и др. с выделением CS_2. В отсутствие дитиокарбаматов, а также в присутствии каптакса полости и пустоты не образуются. Ю. Марголин

6521. Синтетический каучук. Болэм (Synthetic rubber. Bolam S. E.), Plastics, 1957, **22**, № 23[illegible], 265—267 (англ.)

Обзор. Библ. 8 назв. М. [illegible]

6522. Тенденции развития промышленности синтетического каучука. Рубенсал (Trends in synth-

tic rubber growth. Ruebensaal Clayton F.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 3, 144—147 (англ.)

Обзор.

6523. **Успехи промышленной химии углеводородных макромолекул. Банн** (Achievements of industrial chemistry-hydrocarbon macromolecules. Bunn C. W.), Chemistry and Industry, 1957, № 14, 404—410 (англ.)

Популярная лекция по истории и новейшим достижениям в области химии и технологии высокополимеров. В. Кулезнев

6524. **Газовые сажи в смесях из нитрильного каучука. Ригби** (Carbon blacks in nitrile rubber compounds. Rigbi Z.), Rubber Age, 1957, 81, № 2, 284—286 (англ.)

Исследованы физ.-мех. свойства вулканизатов из нитрильного каучука, наполненного разными сортами газовой сажи (MT, SEF, FEF) в различных комбинациях. Построены трехугольные диаграммы, характеризующие сопротивление разрыву, модуль, твердость, относительное удлинение, теплостойкость, а также стоимость саж и их комбинаций. По этим диаграммам можно выбрать наиболее экономичную комбинацию саж, обеспечивающую требуемые физ.-мех. свойства смеси. Л. Золотаревская

6525. **Разработка рецептуры маслостойких при высоких температурах резин на основе нитрильного каучука с окисью магния. Кларк, Гиллен** (Development of magnesia-loaded nitrile rubber composition for high-temperature oil resistance. Clark R. A., Gillen W. H.), Rubber World, 1957, 135, № 2, 220—231 (англ.)

Резины из нитрильного каучука, наполненные MgO (вместо сажи), дают высокое сопротивление старению. Старение (до 500 час.) исследовали на трубках, заполненных маслом «Turbo Oil-15», при доступе воздуха и т-ре 176°. Сопротивление разрыву (СР) резин с сажей HAF уже после 72 час. старения падает с 280 до 70 *кГ/см*², а сопротивление растрескиванию становится ниже допустимого. Резина состава (в вес. ч.): хайкар 1001 100; MgO 100; стеариновая к-та 1,5; S 0,5; ZnO 5; тетраметилтиурамдисульфид 0,25 дает СР 149 *кГ/см*² до старения и 168 *кГ/см*² после 168 час. старения. Относительное удлинение соответственно изменяется при 0; 70 и 168 час. старения от 360 до 200 и 160%. Несколько повышена степень набухания (17% по сравнению с 10% у сажевой резины). Другие несажевые наполнители не дают такого эффекта, как MgO. Сопротивление старению резины не улучшается при замене S на окислы Ca, Cd, Pb, перекисные соединения или динитробензол. Применение обычных антиоксидантов, а также регуляторов полимеризации и агентов обрыва цепей не привело к существенному улучшению старения резин. Несколько лучшие результаты дало введение в смесь больших кол-в (до 15—20%) антиоксидантов (флектол H и полимеризованный триметилгидрохинолин — смола эджерайт D) при одновременном введении 1% антиоксиданта в масло. Пластификаторы и мягчители также не улучшают сопротивление старению. Исследовали влияние содержания нитрильных групп (18—60%). Лучшее сочетание свойств резины получается при содержании акрилнитрила 40—45%. А. Лукомская

6526. **Влияние некоторых соединений металлов на вулканизацию бутилакрилового каучука. Татаити, Судзуки** (アクリルゴムの架橋に及ぼす金属化合物の影響. 立道秀麿，鈴木重成)，工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 2, 224—227 (японск.)

Для выяснения влияния кислородных соединений и солей ряда металлов на вулканизацию (В) под действием триэтилентетрамина (I) образец сополимера бутилакрилата и акрилнитрила (в соотношении 84,5 : 15,5) размером 10 × 10 × 1 *мм*, содержащий 1,68% I и испытуемое соединение металла, погружали на 72 часа в бензол при 30° и определяли степень набухания и растворимость образца. В проводили при 120, 150 и 180°. При содержании в смеси одного I с увеличением продолжительности В вначале происходит уменьшение набухания и растворимости, прекращающееся после 5 час. При 120° В не достигает равновесия. Изучено влияние на В различных окислов металлов при дозировке 5%. Время В в этом случае 2—4 часа. Окислы Fe, Cu, Sn, Ti, Al влияния на В не оказывают. Наиболее препятствуют В окислы Zn, Mn, Pb, Mg; меньшим действием обладают окись Ni, перекиси Na и Ca. Слабым ускоряющим действием обладают CaO и SnO. Дозировка солей составляла 2%; т-ра В 150°. Сернокислые соли Sn, Al, Zn, Fe^{3+}, Cu, Pb, Mn, Mg, Ca, Na, Co препятствуют В (ряд расположен в порядке уменьшения влияния). $AlCl_3$ меньше замедляет В, чем $Al_2(SO_4)_3$. Стеараты Fe, Cd, Cu, Zn, Pb, Ca, Ba (в порядке возрастания влияния) ускоряют В. $ZnSO_4$ в кол-ве до 1% не влияет на В, при 2% наблюдается наибольшее замедляющее действие. Стеарат Zn начинает тормозить В при дозировках ∼ 5%. Предполагается, что действие соединений металлов на В связано с образованием молекулярных соединений между ними и I. Ю. Ермаков

6527. **Теплостойкость, старение и химическая стойкость бутилкаучука энджей. Уагнер** (Heat, aging and chemical resistance of Enjay butyl rubber. Waggner Charles E.), Rubber Age, 1957, 81, № 2, 291—293 (англ.)

Обзорная статья. Л. З.

6528. **Клеи из натурального каучука. Штехер** (Naturkautschuk-Klebestoffe. Stecher Heinz), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 12, 345—347 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор.

6529. **Смешение и применение масляного каучука с улучшенными свойствами. Гейл, Гаррис, Килбанк** (Mixing characteristics and use of an improved oil-extented rubber. Gale E. E., Harris I. W. E., Kilbank S. C.), Trans. and Proc. Instn. Rubber Ind., 1957, 33, № 2, 33—57 (англ.)

При смешении в резиносмесителе со скоростью ротора 77 об/мин в течение 4 мин. сажевая смесь из масляного бутадиенстирольного каучука (К) (*Polysar Krynol*, I) имеет вид отдельных кусков, из масляного К с улучшенными свойствами (*Polysar Krynol* 651, II) — более однородной массы, из обычного К низкотемпературной полимеризации (*Polysar Krylene*, III) достигается наилучшее качество смешения. Усадка при вальцевании и скорость шприцевания смесей из I или II меньше, чем смесей из III. Кривые расхода энергии при смешении имеют два максимума после добавления сажи (С), расстояние между которыми по времени уменьшается с улучшением технологич. свойств К в ряду: I—II—III. Кривые растяжения плохо обрабатываемых сырых смесей имеют пикообразный характер, у хорошо обрабатываемых смесей пики сглаживаются и смещаются в область более высоких удлинений. Пластич. течение смесей увеличивается с возрастанием в них диспергирования С. Максимум на кривых распределения мол. весов смещается в область малых мол. весов, и содержание низкомолекулярных фракций увеличивается с возрастанием диспергирования С в К в ряду: I—II—III. С увеличением содержания масла в К способность последнего к диспергированию С уменьшается, что связано с увеличением среднего мол. веса. Масляные К с успехом заменяют III при изготовлении покрышек и резино-

технич. изделий, при этом уменьшается стоимость изделий. Протекторные резины из II имеют твердость по Шору на 5—7 единиц ниже, чем резины из I, меньшее теплообразование при многократных деформациях и большее сопротивление многократному изгибу. Сопротивление износу покрышек из масляного К при дорожных испытаниях несколько ниже, чем покрышек из III. При более жестких условиях работы покрышки (на ведущих колесах) по сопротивлению износу масляный К приближается или даже превосходит III. Смеси из масляных К, вследствие хорошей растекаемости, могут применяться для изготовления формовых изделий. Высокое сопротивление истиранию и многократному изгибу делает II перспективным для изготовления подошвенных резин. И. Туторский

6530. **Поведение различных сортов активированных углей в резиновой смеси. Николинский, Воденичарова** (Върху отнасянето на активния въглен в каучуковата смес. Николински П., Воденичарова Н.), Годишник Хим.-технол. ин-т, 1954, 1, 37—42 (болг.; рез. нем.)

Исследовано влияние на свойства вулканизата состава (в вес. ч.): НК 100 S 3, ZnO 5, стеариновая к-та 1, каптакс 1, сажа «карбомет» 40, замены сажи активированным углем (АУ): липовым, из ореховой скорлупы и горького миндаля, активированного $ZnCl_2$, карборафина, гранулированного, обработанного перегретым паром, АУ адсорбируют из смеси S и каптакс. Для получения нормальных вулканизатов с АУ требуется повышение дозировок S до 3% и каптакса до 2% и времени вулканизации при 142° с 10 до 20 мин. АУ удерживают большое кол-во газа, что приводит к образованию пористых вулканизатов. Для устранения этого необходим прогрев АУ при 250° в вакууме. Дегазированные АУ дают вулканизаты с невысокой прочностью (до 85 *кГ/см²*). Смесь с сажей имеет сопротивление разрыву ~ 185 *кГ/см²*. Нагрев АУ при 600—800° повышает сопротивление разрыву резин на 30%. Электронномикроскопич. снимки АУ показывают нерегулярную ребристую форму их частиц, со средним диам. 1 μ. Частицы сажи «карбомет» круглые, с диам. 0,05 μ. А. Лукомская

6531. **Сажа. Канальные сажи *SRF* и *FEF*. Снайдер** (Carbon black — the channel, SRF and FEF blacks. Snyder John W.), Rubber Age, 1957, 81, № 3, 471—473 (англ.)

Обзор.

6532. **Сажа. Сажи *HAF*, *ISAF* и *SAF*. Стьюдебекер** (Carbon black — the HAF, ISAF, and SAF blacks. Studebaker Merton), Rubber Age, 1957, 81, № 3, 473—474 (англ.)

Обзор.

6533. **Кремнеземы. Вулф** (Silicas. Wolf Ralph F.), Rubber Age, 1957, 81, № 3, 475—479 (англ.)

Обзор применения силикагеля в резиновых смесях кремнезема и его комбинаций с сажей. Л. З.

6534. **Тюбориль — специальный наполнитель для бутилкаучука. Дюмонтье** (Une charge spéciale pour le butyl-caoutchouc: le tuboryl. Dumonthier Jean), Rev. gén. caoutchouc, 1957, 34, № 5, 469—471, 493, 498, 500, 502 (франц.; рез. англ., нем., исп., итал.)

Тюбориль — безводн. алюмосиликат состава (в %): SiO_2 65—67, Al_2O_3 29—33, Fe_2O_3 1,5—1,8, TiO_2 0,3—0,4; MnO_2 и CuO не обнаружены; прочих 2—4. Размер частиц ~2 μ, уд. в. 2,8; очень мало гигроскопичен. Смесям можно придавать различную окраску. При дозировке 100 вес. ч. (на 100 вес. ч. каучука) дает сопротивление разрыву 134 *кГ/см²*, относительное удлинение 700%, модуль (300%) 36 *кГ/см²*, твердость 48, сопротивление раздиру 18 *кГ/см*. Вулканизация 10 мин. при 160°. М. Лурье

6535. **О подвижности серных связей в резине и эбоните. Блох Г. А., Чуприна Л. Ф.**, Докл. АН СССР, 1954, 99, № 5, 757—760

6536. **Инфракрасный спектр стеарата цинка и вулканизация натурального каучука. Эллис, Пышора** (The infrared spectrum of zinc stearate and the vulcanization of natural rubber. Ellis Bryan, Pyszora H.), J. Polymer Sci., 1956, 22, № 101, 348—350 (англ.)

При вулканизации смесей из НК интенсивность полосы поглощения при 6,5 μ, соответствующей поглощению стеарата Zn, уменьшается. Так как спектр чистого стеарата Zn при нагревании не меняется, то уменьшение интенсивности связано с взаимодействием стеарата Zn с каучуком. И. Туторский

6537. **Невыцветающий вулканизующий агент для получения теплостойких резин из натурального и синтетических каучуков. Кранкер, Перрин** (A non-blooming high temperature resistant vulcanizing agent for natural and synthetic rubbers. Cranker K. R., Perrine V. H.), Rubber Age, 1957, 81, № 1, 113—116 (англ.)

Вулканизующий агент VA-7 (I) представляет собой жидкий органич. полисульфид с ф-лой $—R—S_n—R$, где R — алифатич. эфир, а $n = 4,5$. Механизм вулканизации заключается в распаде I на бирадикалы, производящие сшивание молекул каучука. I можно применять в дозировках 1,25—2 вес. ч. (на 100 вес. ч. каучука) для вулканизации смесей из НК, GR-S или нитрильных каучуков с ускорителями метилциматом, Selenac, Ledate или Monex. С увеличением n от 3,4 до 4,5 модули вулканизатов возрастают, остаточное сжатие уменьшается. I хорошо диспергируется в смеси и не выцветает, вследствие чего не вызывает коррозии токоведущих жил кабелей и может применяться в кабельной пром-сти. I можно применять также при изготовлении тормозных манжет, протекторов для ремонта шин и белых боковин покрышек. Резины с I отличаются высокими температуростойкостью и сопротивлением тепловому старению. Смеси с I и ускорителями обладают склонностью к преждевременной вулканизации и требуют применения замедлителей. И. Туторский

6538. **Действие свободных радикалов на каучук. VII. Производные дибензоилдисульфида как новый вулканизующий агент для натурального каучука. VIII. Четвертичные аммониевые соли как новый пептизатор каучука. IX. Четвертичные аммониевые соли как новый ускоритель вулканизации каучука. Фурукава, Ямасита, Ямаваки** (ゴムに對する遊離ラジカルの作用. 第7報. 新しい加硫劑としてのジベンゾイルジサルフアイド類. 第8報. 新しい素練り促進劑としての第四級アンモニウム鹽. 第9報. 新しい加硫促進劑としての第四報アンモニウム鹽. 古川淳二, 山下晋三, 山脇, 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1957, 30, № 3, 180—185, 243—244; 186—190, 244; 190—195, 244 (японск.; рез. англ.)

VII. Дибензоилдисульфид (I) и его *n,n*-производные оказывают вулканизующее действие на НК в присутствии ZnO, уменьшающееся в зависимости от заместителя в ряду: CH_3O, Cl, CH_3, H, NO_2. Вулканизаты с производными I по механич. свойствам и сопротивлению старению превосходят вулканизаты с перекисью бензоила, за исключением *n,n*-динитропроизводного I. На один моль поперечных связей требуется 3 моля I и 6 молей ZnO. По эффективности вулканизующего действия I уступает тиураму.

VIII. Бинарные смеси алифатич. или ароматич. аминов с алифатич., ароматич. или аллилалкилхлоридами, хлорангидридами к-т, или сульфохлоридами, а также соответствующие четвертичные аммониевые соли являются эффективными агентами пластикации НК в

СК. Наиболее эффективны соли диметиланилина. Соли, в которых бензольное кольцо связано непосредственно с атомом N, не являются ускорителями вулканизации, а также уменьшают эффективность действия каптакса как ускорителя.

IX. Четвертичные аммониевые соли, имеющие длинные углеводородные цепи (напр., лаурилдиметилбензиламмонийхлорид), являются ускорителями вулканизации и хорошо диспергируются в смесях. Соли могут применяться как самостоятельные ускорители или в комбинации с каптаксом. И. Туторский

6539. **О механизме вулканизации в присутствии 2-меркаптобензотиазола. Догадкин Б. А., Туторский И. А., Певзнер Д. М.,** Докл. АН СССР, 1957, 112, № 3, 449—452

При помощи 2-меркаптобензотиазола (I), меченного S^{35} в тиазоловом кольце, изучали кинетику присоединения I к каучуку при вулканизации. В случае ненаполненных смесей из очищ. НК при 121° р-ции присоединения S и I к каучуку протекают параллельно. В присутствии ZnO наблюдается более интенсивное присоединение I. Небольшое кол-во I присоединяется к каучуку уже на вальцах при смешении. Кол-во присоединившегося I возрастает с уменьшением мол. веса фракций, что объясняется присоединением I к полимерным радикалам, образующимся при механич. разрыве цепей каучука. Дополнительное введение S в вулканизат путем его набухания в 2%-ном р-ре S в бензоле приводит к новому ускорению р-ции присоединения I к каучуку. Константа скорости присоединения S, рассчитанная по ур-нию первого порядка, линейно зависит от конц-ии I. Энергия активации р-ции присоединения S к СКБ равна 20,6 *ккал/мол.* На один акт присоединения I в главном периоде вулканизации приходится около 2 актов поперечного сшивания. Взаимодействие S, I и каучука имеет сопряженный характер и идет по механизму, предложенному ранее (РЖХим, 1957, 35823). И. Туторский

6540. **Структура каучука и проблема противостарителей.** Уч. зап. Белорусск. ун-та, вып. 20, 1954, 153—164

6541. **Определение 2-меркаптобензимидазола. Зейп** (Le dosage du 2-mercaptobenzimidazole. Zijp J. W. H.), Rev. gén. caoutchouc, 1957, **34**, № 4, 366—370, 397, 399, 404, 406 (франц.; рез. англ., исп., итал.)

Для идентификации 2-меркаптобензимидазола (I) пользуются методом хроматографии на бумаге, для колич. определения — аргентометрич. титрованием. Образцы анализируемых резин не должны содержать в-в, дающих не растворимые в воде соли Ag, напр. каптакса. Ю. Марголина

6542. **Автоматизация процесса вулканизации деталей низа обуви. Матвеев В. В.,** Легкая пром-сть, 1957, № 3, 20—22

Описан карусельный пресс полуавтомат, предназначенный для изготовления резиновых каблуков или подошв. Пресс состоит из горизонтальной карусели, по периферии которой установлено 18 прессточек, механизма привода карусели, снабженного вариатором, обеспечивающим изменение длительности цикла в диапазоне 4—15 об/час, и масляного гидравлич. привода. Каждая прессточка представляет собой одноэтажный гидравлич. пресс, мощностью в 40 *т*, снабженный индивидуальным дистрибутором. Управление дистрибуторами осуществляют два неподвижных копира, на которые набегают ролики дистрибуторов при вращении карусели. Плиты прессточек обогреваются паром. Давление пара 6—12 *кГ/см²*. Подвод масла от гидропривода к цилиндрам прессточек, а также подвод пара к плитам и отвод конденсата осуществляются через соответствующие кольцевые гидравлич. коллекторы. При работе пресса карусель вращается непрерывно, и обслуживающая пресс работница должна находиться на позиции выгрузки, где она вручную удаляет из открывшейся формы готовые изделия и вкладывает в формы заготовки. Производительность пресса 306 пар подошв или 650 пар каблуков в час. Габариты пресса: наружный диам. 3700 *мм*, высота 2270 *мм*, вес 14 *т*, мощность двигателя привода 1,7 *квт*. Р. Торнер

6543. **Увеличение производительности путем совместной работы агрегата Бенбери высокого давления — шприцмашина. Гоньер** (How Voit Rubber increased productive capacity through installation of a high pressure Banbury-extruder combination. Gonyer G. R.), Rubber Age, 1957, **81**, № 1, 75—82 (англ.)

Подробно описано устройство механизированного подготовительного отделения небольшого з-да протекторной резины, изготовляющего до 25 различных типов смесей, с пропускной способностью 310 *т/месяц.* Основным оборудованием является скоростной резиносмеситель высокого давления бенбери № 3А, скомбинированный с листовальной шприцмашиной (диаметр червяка — 210 *мм*). Все вспомогательные работы, связанные с навеской и транспортировкой сырья, механизированы. На крыше спец. одноэтажного корпуса установлен пятисекционный бункер для 4 типов саж. Применяющиеся в произ-ве протекторной резины древесные опилки также хранятся в этом бункере. Бункер соединен системой ленточных транспортеров с автоматич. весами. От весов сажа транспортируется к бункеру резиносмесителя ленточным транспортером. Каучук разрезается гильотинным ножом, развешивается и укладывается на качающиеся чашки подвижного конвейера, который подходит непосредственно к бункеру резиносмесителя. Для автоматич. дозировки и подачи жидких мягчителей (масел) установлен мерный цилиндр, смеситель и впрыскивающее устройство, позволяющее подать в смесь комбинацию из трех масел. Управление процессом смешения и развески сосредоточено на пульте управления, на котором установлены органы дистанционного управления автоматич. весами, селектор выбора типа саж, мягчителей и наполнителей, приборы контроля и управления резиносмесителем и шприцмашиной. Полная продолжительность цикла смешения, включая загрузку и выгрузку, ~2,5 мин. Пластикация каучуков ~4 мин. Введение сажи в смесь ⩽ 1,5 мин. Разрезка ленты на листы и укладка их на стеллажи механизирована. Р. Торнер

6544. **Конструкция и материал уплотнений. Небеский** (Dichtungen nach Bauart und Stoff. Nebesky W.), Gummi und Asbest, 1957, **10**, № 5, 284—289 (нем.)

Обзор. Библ. 10 назв. М. Х.

6545. **Микропористая подошва. Морган** (Tălpi microporoase. Morgan P.), Ind. uşoara, 1957, **4**, № 3, 115—121 (рум.; рез. русск., нем.)

Приведен ряд свойств микропористой резиновой подошвы и рассмотрены факторы, обеспечивающие ее высокое качество. Указаны рецепты смесей на буна S, НК и на сочетании НК и дуранита 30. В качестве порообразователя применяют динитрозопентаметилентетрамин, наполнителя — коллоидный каолин. Уд. вес вулканизованной подошвы 0,36—0,61, твердость по Шору 35—55. М. Монастырская

6546. **Метод технологической оценки асбофрикционных масс. Тараненко Н. Т.,** Каучук и резина, 1957, № 6, 37—38

Разработан метод ускоренного контроля технологич. свойств и постоянства рецептурного состава формовочных масс на основе каучука, предназначенных для

произ-ва асбофрикционных изделий. На пластометре конструкции Канавца определены вязкотекучие свойства, напряжение сдвига и скорость структурирования при 180°. Пластометр Канавца может быть использован для изучения роли каждого компонента формовочной массы. Л. Золотаревская

6547. О физико-механических свойствах протекторных резин с регенератом. Каплунов Я. Н., Шохин И. А., Поварова З. Г., Тр. Моск. ин-та тонкой хим. технол., 1956, вып. 6, 131—140

Экспериментальной проверкой протекторных резин (ПР) на основе СКБ и СКС-30 различной пластичности с добавками регенерата (Р) подтвержден общий принцип построения рецептуры резино-регенератных смесей, рекомендованный НИИРПом (РЖХим, 1956, 8088). Основные физ.-мех. показатели ПР при введении в них Р с последовательной заменой 50% каучука каучуковым в-вом Р изменяются незначительно. Меньше всего влияет на физ.-мех. показатели ПР введение Р, полученного по методу растворения. Применение Р, полученного по водонейтральному методу из ПР на основе СКБ, вызывает наибольшее ухудшение этих показателей в связи с плохим распределением Р в смеси из-за наличия в нем большого кол-ва слабо деструктированного геля. Л. Золотаревская

6548. К вопросу о механизме девулканизации. II. Стаффорд, Олкрофт, Сарджент (Contributions to the mechanism of devulcanisation. II. Stafford W. E., Allcroft J. B., Sargent D. T.), Rubber J., 1957, **132**, № 18, 576, 578—580, 582 (англ.)

При регенерации ненаполненных вулканизатов из НК, содержащих в качестве ускорителя тrименовые основания, щел. методом (3%-ный р-р NaOH, 24 часа при 191°) без удаления свободной S или с ее удалением при помощи Na_2SO_3 наблюдается уменьшение кол-ва связанной S. Отношение S, нерастворимой в $CHCl_3$(*Q*), к S, растворимой в $CHCl_3$(*P*), сохраняется таким же, как и при регенерации вулканизатов с каптаксом (см. часть I). При регенерации ненаполненных вулканизатов из GR-S 16 час. при 191° (среда набухания — дипентен, агент регенерации — фенолсульфид) увеличивается содержание ZnS. Отношение *Q*/*P* сохраняется таким же, как и для вулканизатов из НК без применения агента регенерации, что указывает на то, что последний не влияет на механизм девулканизации каучука. При регенерации вулканизатов из бутилкаучука горячей водой 16 час. при 191° увеличивается содержание ZnS и уменьшается кол-во общей S. Предварительное удаление свободной S экстракцией метилэтилкетоном не устраняет образования ZnS при регенерации. Состав вулканизующей группы исходного вулканизата оказывает существенное влияние на физ.-мех. свойства резин из регенерата. Часть I см. РЖХим, 1956, 73063. И. Туторский

6549. Пластичность по Вильямсу. Инахара, Ямасита (ウイリアムス可度數に就關係する研究. 稲原藤太郎,山下晋三),日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1957, 30, № 3, 173—179, 243 (японск.; рез. англ.)

При определении пластичности каучука на пластометре Вильямса нельзя пренебречь вязко-эластическими свойствами материала. Значение *n* в ур-нии Скотта для пластичности по Вильямсу значительно $< 0{,}25$ и определяется как функция коэф. пластичности по Вильямсу. Ур-ние Скотта, касающееся формы образца, было экспериментально проверено на резиновых смесях. В случае ньютоновского течения, когда $n > 0{,}20$, можно вычислить вязкость каучука. Энергия активации течения составляет 10,9—11,4 *ккал/моль*.
М. Хромов

6550. Испытание резино-тканевых транспортерных лент. Маттинг, Хейдеман (Zur Prüfung von Gummi-Textil-Fördergurten. Matting A., Heidemann A.), Kautschuk und Gummi, 1956, 9, № 10, 255, 256, 258—260, 262 (нем.)

Методика включает в себя испытание на жесткость (определение прогиба ленты под действием груза); ударную прочность при растяжении и изгибе (маятниковым копром определяется работа разрушения); стойкость к многократным ударам (по натянутому полотну ударяет падающий груз); выносливость к знакопеременному изгибу и многократному растяжению. На примере данных, полученных при испытании некоторых ремней, рассмотрены способы оценки их работоспособности. Стойкость лент к отдельным видам нагружения лучше характеризовать кривыми типа Велера (зависимость работоспособности от деформации или нагрузки). Ввиду зависимости работоспособности лент от многих факторов предлагается проводить лабор. оценку посредством определения числа добротности *G* по ф-ле: $G = (V_1 \cdot V_2 \cdot \ldots \cdot V_n)^{1/n}$, где *n* — число лабор. испытаний, $V = N_{min} \cdot b/N'_{min}$, N_{min} — наименьшее значение показателя отдельного испытания для одной ленты, N'_{min} — среднее для всех лент значение наименьших показателей отдельного испытания, *b* — коэф., характеризующий частоту отдельного нагружения и его значение в износе ленты. М. Хромов

6551. Определение эластичности трипсометром Денлопа. I. Метод испытания резины и влияние на эластичность условий опыта. Тобиниси, Мацуи, Фудзимото. II. Влияние ингредиентов на эластичность резины (1). Действие сажи. Тобиниси, Фудзимото, Ямамото (Dunlop Tripsometerによるりジりアンス測定について. 第1報. 加硫ゴムのりジりアンス試験法及びりジりアンスに及ぼす試験條件の影響. 飛石大二, 松井末光, 藤本勝也.第2報. 加硫ゴムのりジりアンスに及ぼす配合劑の影響. その1. カーボンブラック. 飛石大二. 藤本勝也, 山本博美). 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1957, 30, № 2, 87—112, 163 (японск.; рез. англ.)

I. При изучении эластичности резин с помощью трипсометра Денлопа применяли статистич. метод обработки результатов. Исследовали влияние на эластичность — т-ры, угла прибора, условий вулканизации и старения и определена статистич. корреляция. Найдена также корреляция между данными, полученными на трипсометре, эластометре Шоба и маятнике Денлопа. Определение степени вулканизации с помощью трипсометра, сравнивали с изменением других физ. свойств резины.

II. Эластичность резин является аддитивной величиной в отношении процентного содержания НК и GR-S; увеличение содержания сажи и уменьшение содержания каучука приводит к уменьшению эластичности; чем меньше частицы сажи, тем больше прочность и меньше эластичность; сопротивление истиранию, разрыву и раздиру при высоких т-рах коррелируют с эластичностью. Полученные результаты позволяют определить состав смеси по эластичности и наоборот. М. Хромов

6552. Применение радиоактивных изотопов в резиновой промышленности. Каплунов М. Я., Герасова З. Н., Каучук и резина, 1957, № 3, 15—19. Обзор. Библ. 33 назв. В. К.

6553 П. Эластичные волосяные детали и способ их изготовления. Орсер, Клапп (Resilient fiber pad and method of making same. Orser Keith L., Clapp Richard D.) [Columbian Rope Co.]. Пат. США 2746894, 22.05.56

Для равномерной пропитки волоса (шерсть, сизаль или копра) его обрызгивают смесью из натурального

или синтетич. латекса в тот момент, когда волосяной слой попадает на движущийся транспортер. Затем обрызгивают другую сторону волокнистого слоя. Кол-во латекса рассчитывают так, чтобы не забить поры, но образовать пленку на одной или обеих сторонах волосяного слоя. М. Монастырская

6554 П. **Продукт реакции гидрированного каучукоподобного полимера с акрилнитрилом. Джонс, Кантерино** (Reaction products of hydrogenated rubbery polymers with acrylonitriles. Jones Rufus V., Canterino Peter I.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2731439, 17.01.56

Для получения каучукоподобного термопластичного материала р-р частично (на 15—90%) гидрированного полимера приводят во взаимодействие с 0,1—5 эквивалентами (на каждый атом С полимера, находящийся в α-положении к двойной связи) акрилнитрила или метакрилнитрила, при 51,5—149° (рекомендуется 65—93°) в присутствии 2—10% (от веса полимера) органич. перекисных или гидроперекисных катализаторов. Полученный продукт содержит 0,1—16 вес. % N. Пример. К р-ру 10 *г* гидрированного полибутадиена (непредельность 35,9%) в 300 *см*³ бензола добавляют 5 *г* акрилнитрила и 0,8 *г* перекиси бензоила. Р-р нагревают 2 час. при 82°. Через 0,5 час. наблюдается желатинирование, в конце р-ции вязкость геля уменьшается. Продукт выделяют при выливании р-ра в изопропиловый спирт, с последующим высушиванием под вакуумом. Полученный термопластичный материал формуют 5 мин при 93° и 190 *кГ/см*². При этом твердость достигает 80 (у исходного полимера 69), и объемное набухание (смесь изооктана и толуола в отношении 70/30) 310% (исходный полимер растворяется). Б. Киселев

6555 П. **Стабилизация каучука 1,7-диоксинафталином. Уитмор, Гофман** (Stabilization of rubber by adding thereto 1,7-dihydroxynaphthalene. Whitmore Harry E., Hoffman Alfred E.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2752408, 26.06.56

В качестве антиоксиданта для НК, СК, пластмасс, смол, клеев из них и т. п. применяют 0,0001—2% 1,7-диоксинафталина. М. Лурье

6556 П. **Губчатые уплотнители с тканевым усилением и способ их изготовления. Орр** (Fabric-backed sponge gasket and method of making same. Orr Marcus O.) [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2744847, 8.05.56

Сырой резиновой смесью ((в вес. ч.) GR-S 100, мел 80, сажа 20, $NaHCO_3$ 15, S 3, ZnO 5, тетраметилтиураммоносульфид 1, стеариновая к-та 10 и тяжелое масло 80) частично заполняют полость пресс-формы, поверх смеси накладывают слой из ориентированного волокна так, чтобы волокна располагались вдоль резиновой полоски. Вулканизация 15 мин. при 163°. Увеличение объема 300—600%. Волокно прочно сцепляется с резиной, придает твердость поверхности и улучшает адгезию прокладки с металлом при монтаже. М. Монастырская

6557 П. **Печатная доска и способ ее изготовления. Кук, Тимс** (Printer's blanket and method of making same. Cooke Giles B., Timbs Mordecai N.) [Crown Cork & Seal Co., Inc.]. Пат. США 2752280, 26.06.56

На металлич. бронзовый лист накладывают покрытие, состоящее из промежуточного эластичного резинового слоя из НК и слоя, содержащего (в вес. ч.): тиокола 100, неопрена 25, сажи 45, стеариновой к-ты 1 и перекиси Zn 6. Этот слой служит для защиты резины из НК от действия типографской краски. Для повышения адгезии эластичного слоя к металлу последний промазывают клеем или латексом. Тиоколовый слой наносят на НК таким образом, что закрывают его со всех сторон. Вулканизация в прессе 10—15 мин. при 149°. М. Монастырская

См. также: Латекс: краски 6491, 6505; клеи 6398, 6460, 6462, 6478; для искусств. кожи 6751; латексноцементные смеси 4989. Гидрохлорид каучука 6351. Хлоркаучук 6486. Непредельность, определение 6782. Получение мономеров 5482. Na-бутадиеновый каучук, термич. окисление 6761. Бутадиенстирольный каучук, полимеризация 6418. НК и гуттаперча, фотоэластич. св-ва 6785. Резиновые клеи 6397, 6477. СК, смеси с полистиролом 6370, 6371. Губка 6489, 6472. Применение антикоррозионных покрытий 4977, 6502

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *В. А. Деревицкая*

6558. **Искусственные волокна как отечественная сырьевая база для текстильной промышленности Польши. Ливовский** (Włókna sztuczne jako krajowa baza surowcowa dla przemysłu włókienniczego. Liwowski J.), Przem. chem., 1956, 12, № 9, 502—505 (польск.)

Отмечено, что в Польше запланировано к 1960 г. довести потребление волокна до 10 *кг* на душу населения в год (вместо ~ 6 *кг* в 1951 г.), в том числе до 3 *кг* искусств. волокна (уд. вес синтетич. волокон до 1960 г. планируется небольшим). Л. Песин

6559. **Синтетические волокна. Основы производства. Крашение — аппретирование — набивка. I. Поцца** (Les fibres synthétiques. Principes de fabrication. Teinture — apprêts — impression. I. Pozza Girolamo), Rev. text., 1957, 56, № 3, 173—184 (франц.)

Общие сведения об образовании в природе или получении и свойствах природных и синтетич. полимеров — целлюлозы и ее производных и других полисахаридов, полипептидов, каучуков, фено- и аминопластов, полиамидов, полиуретанов, глифталей, полисиликонов, виниловых и акриловых полимеров и сополимеров, полиэфиров. Краткая историч. справка о развитии произ-ва синтетич. волокон в США и странах Европы. Р. Муромова

6560. **Определение азота в полиакрилонитриле. Бартельс** (Zur Stickstoffbestimmung in Polyacrylnitril. Bartels Ursula), Faserforsch. und Textiltechnik, 1957, 8, № 5, 194—195 (нем.)

Определение обычно производится по методу Кьельдаля (К), так как сжигание по Дюма часто дает заниженные результаты. Из проверки описанных в литературе вариантов ускорения процесса К следует, что с применением H_2O_2, $HClO_4$, $KMnO_4$ или Se р-ция протекает быстрее, но возрастают потери азота соответственно до 2,15, 2,37, 1,85 и 0,95% от теоретич. Наилучшие результаты получены в случае применения K_2SO_4 и $CuSO_4$ (для повышения точки кипения) в соответствии с классич. методом К, который и рекомендуется для контроля произ-ва. В этом случае отклонения найденных значений от теоретич. составляют 0,22%. Р. Нейман

6561. **Исследование процесса полимеризации капролактама методом фракционирования полимеров. Кудрявцев Г. И., Каторжнов Н. Д., Крутикова А. Д.**, Научно-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-т искусств. волокна, 1957, вып, 3, 65—71

Исследован фракционный состав поликапроамида, полученного в производственных условиях, методом распределения полимера между двумя несмешивающимися р-рителями — крезолом и бензином, предложенным Гордиенко (РЖХим, 1955, 12935; 1956, 2484). Найдено, что распределение мол. весов поликапроамида отличается от «нормального» распределения и

приближается к распределению, полученному Коршаком. Фракционный состав поликапроамида почти не изменяется при увеличении продолжительности конечной стадии процесса полимеризации — «дегазации», а также при повторном переплавлении смолы капрон. А. Волохина

6562. Синтетическое волокно фторлон. **Зазулина З. А., Марцинковская Р. Н., Роговин З. А.,** Текстильн. пром-сть, 1957, № 5, 6—7

Для получения волокна использованы фторсодержащие полимеры, растворимые в ацетоне, имеющие средний мол. в. 400 000—600 000, содержащие 5—10% фракций с мол. в. <100 000. Для формования волокна фторлон (Ф) применены 12—14%-ные р-ры в ацетоне с вязкостью 60—120 сек. по падению шарика. Эти р-ры, устойчивые в течение длительного времени, формовались по мокрому способу на воде, содержащей 4—6% ацетона. Свежесспряденное волокно способно вытягиваться при нормальной т-ре примерно в 4 раза. После вытягивания непосредственно на прядильной машине на 300—350% Ф имеет прочность 40—50 *кг/мм²* (уд. вес Ф 2,16), при удлинении 18—22%; упрочненный дополнительным вытягиванием на 300—500% при т-ре 135—142° Ф имеет прочность 100—130 *кг/мм²* и удлинение 8—10%, повышающееся до 17—20% в процессе терморелаксации при 120—130° в течение 1 часа. Комплексные исследования прочности, удлинения, хемостойкости, устойчивости к действию светопогоды, характера кривой нагрузка — удлинение, величины начального модуля показали, что Ф имеет более высокую хемостойкость и термостойкость, чем волокно хлорин, и наивысшую светостойкость, превосходящую таковую для полиакрилонитрильного волокна. Ф при 100% влажности воздуха поглощает только 0,04% воды, механич. свойства его в мокром состоянии не изменяются.

Р. Нейман

6563. «Такрил». История развития шведского химического волокна. **Сунден** (Tacryl. Die Entwicklung einer schwedischen Chemiefaser. **Sundén Olof**), Melliand Textilber., 1957, **38**, № 5, 481—483 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

История, способ получения, свойства и применение шведского волокна «такрил» (Т). Полимер, из которого формуют Т, состоит в основном из акрилонитрила с добавкой нескольких процентов какого-либо другого мономера, придающего способность окрашиваться основными и дисперсными красителями. Т формуют по мокрому способу из р-ра в диметилформамиде или диметилсульфоксиде в керосин, подвергают 4—8-кратной вытяжке на горячих вальцах, промывают водой и обрабатывают паром для удаления остатков керосина. Р-ритель и керосин разделяют при охлаждении до 20—30° и регенерируют. Т имеет исключительно высокий коэф. трения, прочность 3,2—5 *г/денье*, удлинение 40—25%, модуль 0,5—0,6 *г/денье* и, как и другие акриловые волокна, обладает высокими теплоизоляционными свойствами, шерстистостью и приятным грифом, устойчивостью к светопогоде, бактериям и плесени, р-рителям и к-там (кроме конц. H_2SO_4 и HNO_3). Т выпускают только в виде штапеля для изготовления тканых изделий, в чистом виде и в смесках с шерстью и вискозным волокном. Т найдет применение для произ-ва верхней одежды, теплого белья, постельного белья, набивки для стеганых одеял, подушек и т. п., шерстяных одеял, искусств. меха, ковров, а также в некоторых областях техники, напр. для спец. фильтров, канатов. Р. Муромова

6564. Новый завод волокна терилен в Канаде. **Грайндрод** (New Canadian «Terylene» plant. **Grindrod John**), Indian Text. J., 1957, 67, № 801, 524—533 (англ.)

Описание технологич. процесса и расположения зданий; стоимость з-да 22 млн. канад. долл.; производительность 5000 *т/год*; число рабочих и служащих 500.

А. Пакшвер

6565. Новый способ получения вискозных растворов в одном аппарате. **Могилевский Е. М., Алехин Н. Я., Хургина Р. А., Лаврушин Ф. И., Лотарев Б. М., Гинзберг М. А.,** Текстильн. пром-сть, 1957, № 5, 11—14

При разработке метода был разрешен ряд проблемных вопросов, как напр. сокращение предварительного созревания щел. целлюлозы путем ускорения процесса деструкции целлюлозы (I) и совмещения его с мерсеризацией расчетным кол-вом NaOH при т-ре 55—60°, что позволило устранить операцию отжима щел. I. Установлено, что дальнейшее ускорение деструкции при повышенной т-ре достигается добавками окислителей, напр. H_2O_2, в кол-ве 0,5—1,0% от веса сухой I, при этом наблюдается несколько меньшее снижение α-целлюлозы в щел. I, чем при деструкции без добавок окислителей. Повышение т-ры ксантогенирования значительно сокращает цикл получения вискозы в одном аппарате. Ксантогенированию подвергается охлажд. до 22—25° щел. I и полученный тестообразный ксантогенат разбавляется охлажд. водой. Длительность всего процесса в аппарате снижена до 6 час. при загрузке 1100—1400 *кг* I. Полученная в аппарате масса поступает в дорастворитель и дальше подвергается обычным операциям подготовки прядильных р-ров. Пропускная способность фильтр-материалов на первой фильтрации для штапельного потока составляет 300—400 *л/м²* и для шелка 400—600 *л/м²* при средней скорости 30 *л/м²* в час. С применением ступенчатого растворения пропускная способность превышает 1000 *л/м²* при скорости 40—60 *л/м²* в час. Р-ры готовятся с содержанием 8—8,8% I и 7% NaOH, при несколько повышенном расходе CS_2. Имеются большие возможности снижения расходов NaOH и CS_2, зависящие главным образом от подбора качественных I с высокой реакционной способностью, как напр. подвергнутая обработке на дифференциальных вальцах и листопрокатных станах под высоким давлением. Полидисперсность и физ.-мех. показатели волокон, получаемых по классич. и новому способам, практически одинаковы. Р. Нейман

6566. Осаждение соединениями железа гемицеллюлоз из отжимных щелоков при получении щелочной целлюлозы. **Козмал** (Zrážanie hemicelulóz z odpadových lúhov pri výrobe alkalicelulózy zlúčeninami železs. **Kozmál František**), Chem. zvesti, 1955, **9**, № 7, 444—458 (словацк.; рез. русск., нем.)

Предложен способ осаждения действием р-ра Na_2FeO_4, полученного путем электролиза железного анода в 40%-ном р-ре NaOH при 35°. При обработке щелоков этим р-ром получается нерастворимый осадок, который легко отделяют фильтрованием или центрифугированием. Прозрачный фильтрат содержит \\/ 20 *мг/л* Fe, степень очистки при начальной конц-ии Fe 2—4 *г/л* достигает 18%, при конц-ии 15 *г/л* — 90%. Свойства полученного осадка позволяют использовать гемицеллюлозу (I) для дальнейшей хим. или биохим. переработки. Оптимальными условиями были сравнительно высокое содержание I в р-ре и конц-ия NaOH в р-ре феррата 190—220 *г/л*. Новый способ экономичен, так как устраняет необходимость в диализе, снижает потери I на 60—70%, позволяет возвращать очищ. щелока в цикл и выделять из них в-ва, могущие служить сырьем для других отраслей пром-сти. З. Бобырь

6567. Выпаривание и нагрев осадительной ванны путем контакта с дымовыми газами. **Барочкин Б. Я., Литвак А. К.,** Текстильн. пром-сть, 1957, № 6, 22—24

Приводится принципиальная схема и краткое описание опытной производственной установки, работающей по принципу противотока. Кол-во выпариваемой влаги и т-ра ванны регулируются кол-вом и т-рой газов, пропускаемых через скруббер. Пробная эксплуатация установки проводилась на действующем з-де и показала достаточно близкую сходимость фактич. показателей с основными расчетными данными. При контакте с дымовыми газами не уменьшается прозрачность и не меняется содержание солей Ca и органич. в-в в осадительной ванне. Сравнительно с вакуумным контактный метод дает в эксплуатации, примерно при одинаковых капитальных затратах, значительный экономич. эффект и позволяет на з-де, выпускающем 100 *т* волокна в сутки, сохранить в год до 60 *т* латуни и 10 *т* свинца. Р. Нейман

6568. **Определение серы в вискозном волокне. Хургина Р. А., Фролов С. С., Николаева С. С.,** Научно-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-та искусств. волокна, 1957, вып. 3, 42—47

См. также РЖХим, 1957, 2732.

6569. **Новые синтетические волокна. Дорсет** (Current progress with synthetic fibres. Dorset B. C. M.), Text. Manufacturer, 1957, 83, № 991, 360—364 (англ.)

Обзор.

6570. **Свойства и область применения синтетических волокон. Фурвик** (Syntetfibrena — egenskaper och användningsområden. Furvik Bertil), Plastvärlden, 1955, 5, № 12, 241—249 (швед.)

Обзор.

6571. **Измерение силовой вытяжки, ее применение и оценка. Вегенер, Бехленберг** (Die Verzugskraftmessung — ihre Anwendung und Auswertung. III. Wegener Walther, Bechlenberg Heinz), Reyon, Zellwolle und and Chemiefasern, 1955, № 3, 142—155 (нем.)

Предыдущие части см. РЖМаш, 1956, 17686.

6572. **Влияние температуры на мокрый вискозный шелк. Часть 1. Поглощение влаги и набухание. Кларк, Престон** (Some effects of temperature on wet viscose rayon. Part 1. Water imbibition and swelling. Clark I. F., Preston I. M.), J. Text. Inst. Trans., 1956, 47, № 8, 413—416 (англ.)

Для определения набухания вискозного шелка и хлопка в воде использован метод центрифугирования. Для обоих волокон миним. набухание наблюдается после нагрева в воде до 50—60°. После нагревания вискозного шелка наблюдаются необратимые изменения. После 10 мин. нагревания волокна до 100° заметно снижается набухание в воде. Хлопок при таких т-рах не изменяется. А. Пакшвер

6573. **Методы анализа волокна. Берншёльд** (Fiberanalysmetoder. Bernskiöld Arnold), Text. och konfekt., 1955, 12, № 5-6, 30—32 (швед.)

Обзор методов количеств. анализа волокон на основе целлюлозы, ацетилцеллюлозы, казеина, растительного белка и синтетич. волокна (полиамидного, полиэфирного, поливинилхлоридного и т. д.). В. Дашунин

6574. **Разделение волокон в смеске. Линдли** (Separation and examination of fibre blends. Lindley F. W.), Canad. Text. J., 1957, 74, № 12, 66—68 (англ.)

Описаны методы разделения различных природных, искусств. и синтетич. волокон в смеске по уд. весу. Особое внимание обращено на флотационный метод в смеси двух жидкостей. В качестве наиболее удачной пары называется пентахлорэтанксилол. А. Пакшвер

6575. **Количественное определение полиамидных волокон в смеси с шерстью, хлопком или штапельным волокном. Фризер** (Die quantitative Bestimmung von Polyamidfasern neben Wolle, Baumwolle oder Zellwolle. Frieser Erich), Z. ges. Textilind., 1957, 59, № 6, 200—202 (нем.)

Сопоставлены три способа определения полиамидного волокна (ПВ) с шерстью: растворением шерсти в 5%-ном р-ре KOH, растворением ПВ в 85%-ной HCOOH и растворением ПВ в 30%-ной H_2SO_4. Все три метода имеют достаточную точность. При проверке во всех случаях выведены поправочные коэф. на р-римость нерастворяемого компонента смеси волокон. Способ и определения в смеси с хлопком основаны на растворении ПВ в соляной к-те умеренной конц-ии при 32°, или в 85%-ной HCOOH. Последний проще по выполнению и точней. Эти методы применимы и для смесей со штапельным волокном. Кроме того, в этом случае можно с большой точностью удалять гидратцеллюлозные волокна путем растворения в цинкате натрия. Р. Нейман

6576. **Проба текстильных волокон на сжигание. Кунц** (Textilfasern in der Brennprobe. Kunz H.), Werkzeitung schweiz. Ind., 1957, 25, № 2, 24—25 (нем.)

Рекомендуется проба, при которой наблюдают: поведение волокна до и во время сжигания, появление запаха, а также свойства и вид остатков после сжигания. Приводятся микрофото таких остатков, как эталоны для сравнения. Описано поведение различных текстильных волокон при пробе. Р. Нейман

6577. **Применение синтетических волокон для упрочнения парусины. Брадфорд** (Newer synthetic fibers make stronger duck fabrics. Bradford Charles R.), Text. World, 1957, 107, № 3, 104—106 (англ.)

6578. **О выработке ленты из штапельного волокна в один переход. Шулешко И. С.,** Текстильн. пром-сть, 1957, № 5, 21—25

Впервые систематически изучалась распрямленность (Р) штапельного волокна (В), влияющая на процесс переработки. Испытаниям на Р подвергалось В из кип, холстов, чесальной ленты и из ленты с трех переходов ленточной машины, при этом применялась обычная методика, установленная для хлопка. Найдено, что Р вискозного штапельного В выше, чем хлопкового В в кипах, чесальной ленте и ленте с первой головки ленточной машины. На следующих переходах ленточной машины Р штапельного В увеличивается мало, но значительно возрастает неровнота, обгоняя этот показатель для хлопка. Р. Нейман

6579 К. **Важнейшие химические волокна. Общие вопросы, химическое строение, классификация, основные технические свойства, быстрые методы распознавания, практические примеры. Клавель** (Les principales fibres chimiques. Généralités, constitution chimique, classification, propriétés techniques essentielles, méthode rapide de différenciation, exemples appliqués à la pratique courante. Clavel Jules. Saint-Pierre-les Elbeuf, Soc. chim. élbeuvienne Syntorga, 1956, 160 p., ill.) (франц.)

6580 Д. **Действие веществ, вызывающих набухание, на полиамидные волокна, в частности на поликапролактамные. Грошопп** (Über die Wirkung von Quellmitteln auf Polyamid — Fasern, insbesondere aus Poly-caprolactam. Groschopp Heinz. Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsch. Stuttgart, 1956, 139 S., ill.) (нем.)

6581 П. **Процесс экструзии** (Extrusion process) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 735345, 17.08.55

При прядении из расплава линейных конденсационных полимеров (полиэтилентерефталат, найлон) фильтр-блок рекомендуется размещать на рифленой перфорированной пластинке, желоба которой расположить со стороны фильтра; они могут быть направлены под прямым углом, концентрично или радиально.

Напр., при прядении волокон из расплава полиэтилентерефталата рифленая перфорированная пластинка с желобами шириной 1,56 *мм*, глубиной 1,56 *мм* и расстоянием между желобами 3,12 *мм* устанавливается под металлич. сеткой (50 меш), на которой находится кварцевый фильтр. Скорость роста давления во времени в этом случае в 5 раз меньше, чем в случае применения нерифленой пленки. А. Волохина

6582 П. Способ получения прядильных растворов из полимеров или сополимеров акрилонитрила. Хуньяр, Мёллер (Verfahren zur Herstellung von Spinnlösungen aus Polyacrylnitril oder dessen Copolymeren. Hunyar A., Möller Wolfgang). Пат. ГДР 12476, 27.12.56

Для получения указанных р-ров, содержащих ⩾ 85% акрилонитрила, в диметилформамиде или других органич. р-рителях, в р-ритель добавляются 1—5% (преимущественно 2—3%) от общего кол-ва р-ра воды или водн. р-ра органич. или неорганич. к-т или солей. Это снижает растворяющую способность органич. р-рителя и таким образом ограничивает возможность образования набухших комков полимера, причем в случае применения водн. р-ров к-т или солей вязкость прядильных р-ров не увеличивается. Одновременно с этим к-та, введенная в р-ритель, нейтрализует содержащийся в нем свободный диметиламин, вследствие чего уменьшается возможность потемнения прядильного р-ра при нагревании. Приведены примеры получения 18%-ных прядильных р-ров полиакрилонитрила в диметилформамиде с добавками 2% воды, 3% 20%-ной соляной к-ты, 2% 9%-ного водн. р-ра щавелевой к-ты. Р. Муромова

6583 П. Получение изделий из растворов целлюлозы в концентрированном растворе $Ca(CNS)_2$. Бектолд, Уэрнц (Dispersions de cellulose et procédé de fabrication d'objets de cellulose en forme à l'aide de ces dispersions. Bechtold Max Fredrick, Werntz James Herbert) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Франц. пат. 1107863, 5.01.56

Описано применение 9—30%-ных (по весу) р-ров целлюлозы (I) (напр., древесной I с диаметром волокна 1—2 μ и длиной 35—165 μ или хлопковой I с диаметром волокна 0,1—100 μ и длиной <700 μ, предварительно химически активированной обработкой разб. р-ром сильной к-ты) со степенью полимеризации ⩾ 150, нерастворимой в воде. I растворяют в 40—75%-ном водн. р-ре тиоцианата Ca (II), при соотношении II : I ⩾ ⩾ 1,15 : 1. Из этого р-ра I получают изделия формованием при 100—150° и давл. ⩾ 0,7 *ати* или выдавливанием при 100—135° под давл. 0,7—70 *ати* в изделия бесконечной длины; в обоих случаях затем следует обработка в коагуляционной ванне из ~ 25%-ного р-ра NaCl, промывка водой и сушка. Напр., 10 ч. волокон химически очищ. древесной I, тонко измельченных с диам. 3—50 μ и длиной 50—170 μ, растворяют в 90 ч. водн. 57,6%-ном (по весу) р-ре II, оставляют на 6 час., нагревают до 110° и охлаждают до застывания; 3 *г* геля помещают между двумя листами Al 15 × 15 *см* в гидравлич. пресс при 100°; при погружении в воду пленка сама отделяется от листа Al. Пленку промывают, погружают на 0,5 часа в 20%-ный водн. р-р глицерина, отжимают и сушат, получая гибкий, твердый и полупрозрачный материал или полученный гель помещают в нагретый до 125° цилиндр с отверстием диам. 0,8 *мм* в дне, снабженный поршнем с поверхностью 0,81 *см²* и при 3,7 *ати* выдавливают эластичную и прозрачную нить, которую промывают водой и сушат 0,5 часа на воздухе, после чего нить становится твердой, прозрачной, с сопротивлением растяжению 1050 *кГ/см²*. В других примерах описана обработка полученных пленок и нитей р-рами NaCl и ацетата Na. Приведены механич. прочности изделий, полученных при разных т-рах и давлениях. Регенерируемый из промывных р-ров II можно использовать вторично. В. Вендельштейн

6584 П. Получение извитого волокна из регенерированной целлюлозы. Николл (Cellulose filaments and methods of producing same. Nicoll William D.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 512495, 3.05.55

Для получения сильно извитого вискозного волокна применяется осадительная ванна, содержание H_2SO_4 в которой определяется ф-лой: $A = (KCN : 100) \cdot x$, где A — вес. % H_2SO_4 в ванне; K — коэф., равный 1,9—2,5; C — вес. % целлюлозы в вискозе, равный ~ 7%; N — вес. % NaOH в вискозе ⩾ 3,5% (3,5—5%); x — вес. % H_2SO_4 в ванне, при котором набухание волокна минимально. $A < x$. Осадительная ванна содержит 0,1—3,0% $ZnSO_4$ и ⩽ 11,5% H_2SO_4 и 15—30% Na_2SO_4, путь нити в ванне ⩾ 1250 *мм*, т-ра ванны 40—75°. Зрелость вискозы по солевому индексу 1,5—6,0. Во время прядения нити испытывают натяжение ⩾ 0,5 *г/денье* и вытягиваются не менее, чем на 40%. После прядения нитям дают свободную усадку в жидкости, вызывающей набухание при т-ре 0—120°. Ванна для вытяжки волокон не содержит щелочей, содержание H_2SO_4 ⩽ 3%, т-ра ванны от 50° до кипения. А. Пакшвер

6585 П. Термостойкие изделия из полиамидов. Розвир (Heat resistant polyamide structure. Rosevear Willam Earl) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2733162, 31.01.56

Для повышения устойчивости различных полиамидных изделий (волокно бесконечной длины, штапельное и кордное волокно, пряжа, ткань и т. п.) к действию повышенных т-р (напр. 150°) в эти изделия вводят тонкодисперсные порошки легко окисляющихся металлов (Mg, Al, Sr и Ca) в кол-ве 0,2—2% от веса текстильного материала. При т-ре ~ 150° эти металлы реагируют с O_2 и влагой воздуха, образуя основания, являющиеся также ингибиторами процесса разрушения полиамидов под действием тепла. Степень повышения термостойкости полиамидов пропорциональна кол-ву введенного металла. Напр., образцы шинного корда, полученного из гексаметиленадипамида обычным путем, нагревали при 150° 16 час. в закрытых трубках в атмосфере воздуха в присутствии 3,4% влаги. В результате этой обработки потеря прочности составила 60%. При аналогичной термообработке образцов, предварительно обработанных суспензий Mg в воде (содержания Mg 1% от веса корда), потеря прочности <25%. Суспензию металла приготовляют не только в воде, но и в циклогексане, бензоле, каучуковом латексе. Приведены также другие способы нанесения металла на волокно. В случае обработки полиамидных материалов каучуковым латексом с целью повышения термостойкости также целесообразно вводить в них металлы (перед или во время пропитки латексов). А. Волохина

См. также: Сырье 6424, 6426, 6427, 6430, 6432, 6440, 6451, 6456. Анализ сырья 4346, 6356. Свойства белковых волокон 6657. Обработка готового волокна 6713. Сточные воды произ-ва вискозного волокна 5154

ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *А. П. Хованская*

6586. Очистка древесной массы на центриклинерах. Флора (Groundwood centri-cleaning at Anglo-Canadian Pulp and Paper Mills, Limited. Flora A. L.), Pupl and Paper Mag. Canada, 1957, 58, № 6, 149—151 (англ.)

Описана новая технологич. схема з-да, оборудованного 28 дефибрерами Ватерус. Согласно этой схеме отходы от вторичных и рафинерных сортировок сгущают на аппарате Импке и направляют в бассейн. Отсюда массу подают насосом на 4 центриклинера № 623 первой ступени. Отходы от них подают на 2 центриклинера № 606 второй ступени. Очищ. массу после них снова возвращают на центриклинеры первой ступени вместе с отходами целлюлозного произ-ва. Приведены данные о кол-ве и конц-ии потоков массы в различных стадиях очистки на центриклинерах, о производительности аппаратов и качестве очищ. массы. Установлено, что на первичных центриклинерах удаляется 68% загрязнений. С. Иванов

6587. **Производство целлюлозы из химически окоренной древесины.** Пражак (Výroba buničiny z chemicky odkorněného dřeva. Pražák J.), Papír a celulosa, 1957, 12, № 5, 100—102 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Установлено, что окоренная с применением соединений As древесина содержит незначительное кол-во As, не влияющего на произ-во целлюлозы. А. Х.

6588. **Новая система сушки и упаковки целлюлозы в кипы.—** (New system of drying and baling pulp.—), Canad. Pulp and Paper Ind., 1957, 10, № 6, 48 (англ.)

Целлюлозу (Ц), обезвоженную обычным способом на вакуум-фильтрах до 14—17% сухого в-ва, отжимают до 40—50% сухого в-ва на вальцовом или винтовом прессе и направляют на дисковый рафинер, где отжатые комки рыхлятся и пневматически струей воздуха направляются на сушку. Сушку производят в трехходовой вращающейся сушилке до содержания 25—5% влаги в Ц. Высушенную Ц пневматически подают в киповочный пресс, который делает кипы размером 0,6 × 0,6 × 1,2 *м* весом 310—360 *кг*. Такая Ц более суха, меньше подвержена биологич. разрушениям, перевозка ее обходится дешевле. Кипы имеют высокую плотность и не требуют спец. упаковки. Система работает автоматически и не требует много рабочих. Установка производительностью 150 *т* в сутки требует помещение площадью 220 $м^2$ и высотой 9 *м*. С. Иванов

6589. **Целлюлоза и бумага из отходов сельскохозяйственных культур.** Митра (Pulp and paper from agricultural residue. Mitra D. N.), Chem. age, 1955, 72, № 1861, 637—641 (англ.)

См. также РЖХим, 1955, 30506.

6590. **Новые данные по теории сульфитной варки целлюлозы и их значение для практики. I. О сульфировании лигнина растворенным SO_2.** Элиашберг М. Г., Парфенова А. И., Тихомирова Е. В., Бум. пром-сть, 1955, № 9, 3—13; № 10, 5—7

Показано, что основным сульфирующим агентом варочной к-ты является не бисульфит, а растворенный SO_2. Этот вывод подтвержден разработкой способа получения высококачественной целлюлозы (Ц) при варке еловой древесины с водн. р-рами SO_2. Для предотвращения уплотнения лигнина при нагревании в кислой среде древесную щепу предварительно пропитывали 15%-ным р-ром SO_2 при 50° в течение 72 час. и варили при 145°. В этих условиях древесина быстро делигнифицируется. Ц получается не деструктированная, высококачественная, с высоким выходом от древесины. Ц при 10-минутной варке имела жесткость 50° по Бьеркману, высокие показатели механич. прочности, выход 60%. При 15-минутной варке получена очень светлая, мягкая Ц (35°Б), с выходом 49%. М. Шпунтова

6591. **О сульфитном способе варки вискозной целлюлозы III. IV.** Славик (O sulfitovom varení viskozovej celulózy. III. IV. Slávik Ivan), Chem. zvesti, 1955, 9, № 2, 129—147; № 10, 624—637 (словацк.; рез. русск., нем.)

Продолжено исследование по изучению качества вискозной целлюлозы (α-целлюлоза, пентозанны, полидисперсность и т. д.) в зависимости от присутствия в варочной к-те различных в-в (уксусная, муравьиная, лигносульфоновая к-ты, восстанавливающие в-ва, фурфурол, тиосульфаты, *n*-цимол, ацетон, CH_3OH и др.) и условий варки. Отмечается вредное влияние HCOOH и терпенов, в особенности первой, при низком отношении CaO : SO_2. Часть II см. РЖХим, 1955, 33328. Л. Песин

6592. **Влияние температуры и кислотности на периодатный лигнин ели в условиях сульфитной варки.** Каботт, Первс (The effect of temperature and acidity in the pulping of spruce periodate lignin by the sulphite process. Cabott I. M., Purves C. B.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, 57, № 4, 151—158 (англ.)

Лигнин (Л), свободный от углеводов, был выделен из обессмоленной еловой древесной муки водн. р-ром $Na_3H_2IO_6$ при pH 4 и 20° и последующим кипячением с водой при pH 6,5. Для изучения влияния сульфирования, т-ры и pH на Л в процессе сульфитной варки его нагревали в течение 4 час. с буферными р-рами при pH 1—10 и 100°, 120° и 150°, при этом растворялось 5—22% Л; минимум растворимости наблюдали при pH 4—5 при всех т-рах. Образцы Л, предварительно обработанные при pH 2,2 и 135° или 160° и затем окисленные в жестких условиях щел. р-ром $KMnO_4$, дают ~ 5,6% сырой фенил-1,2,4,5-тетракарбоновой (пиромеллитовой) к-ты и фенилпентакарбоновую к-ту. Предположено, что при т-ре и кислотности промышленной варки возможно образование дополнительных C—C-связей, вероятно сетчатой структуры, в процессе р-ции, которая препятствует растворению Л, и что наблюдаемые явления связаны с хим. изменениями самого Л. Ю. Вендельштейн

6593. **Нейтральные сульфитные полухимические варки.** Хьюз (Neutral sulfite semichemical pulping. Hughes W. F.), Paper Ind., 1955, 37, № 6, 533—534 (англ.)

Предприятия, вырабатывающие целлюлозу нейтр. сульфитным способом, оснащают непрерывно действующими варочными котлами и шнек-прессами, отжимающими щепу из котла. Отработанный щелок содержит ~20% сухих в-в; с целью извлечения хим. реагентов его смешивают с отработанным щелоком крафт-целлюлозного произ-ва, упаривают и обрабатывают таким же образом, как черный щелок. Л. Михеева

6594. **О некоторых вопросах теории и практики ускоренных варок сульфатной целлюлозы.** Розенбергер Н. А. (Unele probleme ale teoriei şi practicii fierberii rapide a celulozei sulfat. Rosenbergher N. A.), An. Rom.-Sov. Ser. silvicult.-ind. lemn. şi hirt., 1954, 8, № 4, 87—99 (рум.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 36049.

6595. **Опыт выработки целлюлозы высокого выхода.** Исерлис Я. И., Бум. пром-сть, 1957, № 7, 14—16

На сульфатно-целлюлозном з-де «Кехра» произ-во указанной целлюлозы осваивали путем постепенного сокращения расхода активной щелочи на варку и уменьшения конечной т-ры варки с 171 до 165°. А. Хованская

6596. **Исследования по разработке технологии производства вискозных сульфатных целлюлоз из сосновой древесины.** Пустельник, Суревич (Badania nad opracowaniem technologii wyrobu mas celulozowych siazi czanowych wiskozowych z drewna sosnowego. Pustelnik Czesław, Surewicz

Włodzimierz), Prace Inst. celul.-papiern., 1957, 6, № 1, 1—15 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Показана возможность получения целлюлозы (Ц) с содержанием 93—95% α-целлюлозы при применении предгидролиза к-тами или водяного пара или при облагораживании Ц щелочами холодным способом. Фильтруемость р-ра вискозы из указанной Ц по сравнению с изготовляемой из сульфитной Ц ниже. Отмечается, что в настоящее время отсутствуют методы произ-ва сульфатных вискозных Ц, удовлетворяющие современным технико-экономич. требованиям.

Ю. Чельцова

6597. Система регенерации извести в St. Regis pulp and paper mill. Гутшик (Lime recovery system used at St. Regis pulp and paper mill. Gutschick Kenneth A.), Pit and Quarry, 1955, 47, № 12, 120—122 (англ.)

6598. Усовершенствования процессов непрерывной быстрой варки. Мак-Гаверн (Developments in rapid continuous pulping. McGovern J. N.), Indian Pulp and Paper, 1956, 11, № 2, 117—118 (англ.)

См. также РЖХим, 1957, 6269. М. Б.

6599. Успехи в области получения бумажной массы в США. Чераджоли (Progressi nella produzione di paste da carta negli Stati Uniti. Ceragioli Giorgio), Ind. carta, 1956, 10, № 3, 31—36 (итал.)

Обзор новых американских методов переработки древесины лиственных пород: полухим., нейтр., хим., с измельчением древесины, щел. холодный. З. Бобырь

6600. Получение полуцеллюлоз из древесины тополя забуференной и восстановительной варкой. Яйме, Нишк (Die Darstellung von Halbzellstoffen aus Pappelholz durch gepufferten und reduzierenden Aufschluß. Jayme Georg, Nischk Raimund), Wochenbl. Papierbar., 1957, 85, № 1, 7—9 (нем.)

Проведен ряд опытных варок древесины тополя (содержание лигнина (Л) 21,4%) при 170° с различным содержанием Na_2SO_3 (I) 0, 2, 4, 6, 10, 14 и 18% и соответственно Na_2CO_3 (II) 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 10% в течение 7 час., включая пропитку 2 часа при 110° и варку 2 часа при максим. т-ре с последующим размолом 30 мин., выходы полуцеллюлозы (ПЦ) колебались в пределах 63—78%, а содержание Л 9,5—19% в зависимости от кол-ва реактивов в р-ре; степень белизны (Б) полученных ПЦ 10—43%. При одинаковом кол-ве I выходы, содержание Л и Б и прочности проходят через максимумы (в зависимости от повышающихся кол-в II), лежащие при pH отработанных щелоков 6,5—6,7. Влияние максим. т-р (160, 150, 140, 130 и 110°) изучено при 14% I и 2 или 3% II, а также при 10% I и 4 или 6% II; установлено, что для получения ПЦ с высокими выходами и с повышенной Б т-ра варки не должна превышать 150°. Проведены варки с 6, 10, 14 и 18% $Na_2S_2O_4$ (III) и 2, 4, 6 и 8% II в течение 7 час. и последующим размолом 30 мин. ПЦ получены с выходом 76—85% при содержании Л 11—14% и Б 49—62%. При варке с смесями I и $Na_2S_2O_3$ (в сумме 10%) и 4% II 7 час. при 150° повышается Б по мере замены сульфита III. Максимум Б при одном III 59%. Применение III целесообразно при получении небеленых ПЦ с высокой Б. При отбелке этих ПЦ установлено, что ПЦ, полученные с помощью III или его смесями с I, отбеливаются хуже, чем полученные с помощью чистого I. Прочности небеленых ПЦ, полученных с помощью I, на 10% выше, полученных с применением III; после отбелки наблюдается обратная зависимость. Отбелка значительно повышает прочность: для ПЦ с применением I разрывная длина увеличивается с 7760 до 8760 *м*, число двойных перегибов с 1084 до 2625; для ПЦ с применением III соответственно с 7000 до 9550 *м* и с 230 до 3604.

Ю. Вендельштейн

6601. Исследования в области использования лиственной древесины для производства целлюлозы и бумаги. Сейдл (Research on hardwoods for pulp and paper. Seidl R. J.), Proc. Soc. Amer. Foresters Meet. 1956. Memphis, Tennessee, 1957, 145—152 (англ.)

Обзор. Отмечается перспективность переработки древесины лиственных пород полухимич. способом и способом холодной натронной варки, а также изготовление древесноволокнистых плит сухим способом.

Н. Руданова

6602. Береза в качестве сырья для получения целлюлозы. XI. Отбелка березовой сульфатной целлюлозы ClO_2 в различных условиях. Предварительное исследование. Енсен, Линдхольм, Бергбум (Björk som råmaterial för massaframställning. XI. Blekhing av björksulfatmassa med klordioxid under olika betingelser. Förberedande försök. Jénsen Waldemar, Lindholm Bo., Bergbom Henrik), Paperi ja puu, 1957, 39, № 4a, 139—141 (шведск.; рез. англ.)

Березовая сульфатная целлюлоза (БСЦ), предварительно отбеленная до 78% по Хунтеру (хлорирование, щел. промывка, хлорирование, щел. промывка, обработка гипохлоритом), отбеливалась ClO_2 (I), причем все исследования проводились в незабуференных р-рах. Приведены кривые: а) зависимости степени белизны (Б) от времени обработки при постоянной т-ре (60°), 4%-ной конц-ии БСЦ и различных конц-иях I (0,3; 0,6 и 1,0%), б) влияния времени обработки на Б при той же конц-ии БСЦ, конц-ии 0,6%-ной I и т-рах 40, 50, 60, 70 и 78° и в) зависимости Б от кол-ва I (до 1%) при 4%-ной конц-ии БСЦ и продолжительности обработки 3,5 часа при 50°; 3 часа при 60° и 2,5 часа при 70°. Наибольшая достигаемая Б ~88%. См. часть X РЖХим, 1957, 32688.

Ю. Вендельштейн

6603. Изучение зависимости между пожелтением целлюлозы и содержанием в ней карбонильных групп. Юлландер, Бруне (Study of the relation between brightness reversion and carbonyl content in cellulose pulp. Jullander Ingvar, Brune Kurt), Acta chem. scand., 1957, 11, № 3, 570—571 (англ.)

Воздушно-сухую целлюлозу (беленая сульфатная из сосны, беленая сульфитная из ели, вискозная еловая сульфитная, беленая холодной щел. обработки сульфитная из ели, беленый хлопковый пух) перемешивали при помощи механич. мешалки с водой, в которой был растворен Na-боргидрид в кол-ве 0,1—10% из расчета на целлюлозу. Смесь выдерживали в течение 3 час. при 50°, слабощел. р-р отсасывали, целлюлозу промывали несколько раз водой, подкисляли CH_3COOH; затем снова промывали водой до pH ~6,5 и высушивали на воздухе при т-ре ~20°. Медное число определяли по Braidy. Для измерения белизны отлитых листов целлюлозы применяли прибор Elrepho. Пожелтение выражали величиной «post-color» (pc-значение), которая может рассматриваться как относительная мера кол-ва красящих в-в, образующихся в течение тепловой обработки. Наибольшее медное число определено у целлюлозы, обработанной только водой. Содержание С-О групп снижается с увеличением кол-ва Na-боргидрида. Из полученных данных следует, что содержание групп С-О соответствует примерно половине величины пожелтения.

А. Хованская

6604. Распределение нитратных групп в азотнокислых эфирах целлюлозы. Деревицкая В. А., Федорова А. Ф., Роговин З. А., Научно-исслед. тр. Моск. текстильн. ин-та, 1956, 18, 82—86

Раздельно исследована реакционная способность гидроксильных групп в р-ции образования азотнокис-

лого эфира целлюлозы и в р-ции его омыления. Нитрацию проводили безводн. 3-компонентной смесью (HNO_3, H_3PO_4, уксусный ангидрид) как в гетерог., так и в гомог. средах. Структура целлюлозного материала оказывает большое влияние на распределение эфирных групп между первичными и вторичными атомами С. Так, если отношение числа эфирных групп у первичного атома С к числу эфирных групп, приходящихся в среднем на один вторичный атом С, в случае хлопка составляет 1,1, то для инклюдированного хлопка это отношение составляет 2,2. При нитрации в гомог. среде распределение эфирных групп аналогично их распределению в случае инклюдированного хлопка. В этих случаях реакционная способность первичных ОН-групп примерно в 2 раза выше, чем у вторичных. Скорость омыления эфирных групп у вторичного атома углерода при омылении как в кислой, так в щел. среде выше, чем у первичных.

Ю. Васильев

6605. **Использование побочных продуктов и отходов сульфат-целлюлозного производства. Летонмяки М. Н.**, Сб. статей по результатам исслед. в обл. лесн. х-ва и лесн. пром-сти в таежн. зоне СССР, М.—Л., АН СССР, 1957, 289—299

Приведены характеристики отечественного таллового масла, способы его выделения из таллового мыла и методы разделения его компонентов. Описана очистка сульфатного скипидара-сырца и указаны основные направления в использовании щел. лигнина.

А. Хованская

6606. **Определение объемного веса целлюлоз. Токер** (Oznaczanie ciężaru objętościowego mas celulozowych. Toker Bernard), Prace Inst. celul.-papiern., 1957, 6, № 1, 39—45 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Описан метод определения объемного веса целлюлозы (Ц) в приборе, имеющем сообщающиеся сосуды. Объем ртути, вытесняемый исследуемой Ц из первого сосуда, измеряют по увеличению уровня ртути в другом сосуде — бюретке, с точностью до 0,05 *мл*. Образцы, отобранные из разных мест листа, имели различный объемный вес, что может быть связано с неодинаковой структурой листа и влиянием условий хранения. Исследовано влияние относительной влажности воздуха на объемный вес прессованной беленой Ц. Не обнаружено правильной зависимости между объемным весом, линейным расширением и абсорбцией беленой Ц 17,5%-ного р-ра NaOH. Ю. Чельцова

6607. **Модификация быстрого метода определения средней степени полимеризации целлюлозы по Дёрингу. Кочевар, Поганчик, Поводен** (Eine Modifizierung der Schnellmethode zur Bestimmung des Durchnittspolymerisationsgrades von Cellulose nach H. Doering. Kočevar Franjo, Pogaćnik Mirko, Povoden Viljem), Das Papier, 1957, 11, № 13-14, 301—303 (нем.; рез. англ., франц.)

Модификация заключается в более тщательном отборе образцов, подвергнутых предварительному увлажнению, добавлении больших кол-в глюкозы к р-ру целлюлозы в медно-аммиачном р-ре, в упрощении порядка выполнения определений, в некотором изменении конструкции капиллярного вискозиметра. Расчет средней степени полимеризации производят по ф-ле Штаудингера, дополненной Шульцем и Бляшке. Результаты определений точны и воспроизводимы с очень малыми отклонениями. Д. Кантер

6608. **Содержание мышьяка в целлюлозе, полученной из химически окоренных деревьев. Смит, Матисен** (Arsenic content of pulp from chemically debarked trees. Smith Robert F., Mathisen Karsten), Tappi, 1954, 37, № 10, 451—453 (англ.)

6609. **Об определении лигнина в вискозной беленой целлюлозе. Славик, Куниак** (O stanovení lignínu v bielenej viskózovej celulóze. Slávik I., Kuniak L'.), Chem. zvesti, 1957, 11, № 5, 285—292 (словацк.; рез. русск., нем.)

Для определения фактич. содержания лигнина предложено проводить предварительное экстрагирование образца эфиром для удаления присутствующих в нем смол.

А. Х.

6610. **Производство целлюлозы и бумаги в Германии. Цурюк** (Developments in pulp and paper production in Germany. Zurück Kehr), Paper Trade J., 1957, 141, № 11, 42—43 (англ.)

В Зап. Германии используют для целлюлозно-бумажного произ-ва сухую древесину с влажностью 18—20%. Окорку баланса на корообдирках трения не применяли, пока не был разработан метод предварительной обработки баланса в течение 2—3 час. паром при 88°. Главное внимание там сосредоточено на произ-ве древесной массы и бумаги (Б) (целлюлоза в основном импортируется). В значительных кол-вах используется макулатура, возврат которой составляет 36,2%. Для нужд картонной пром-сти применяют бурую древесную массу, произ-во которой широко развито. Бумажные ф-ки специализированы на произ-ве в основном высокосортных, более дорогих Б. В 1956 г. было выработано 2007 тыс. *т* Б и 678 тыс. *т* картона. Приведены данные о выработке Б по сортам.

С. Иванов

6611. **Механические свойства бумаги. Часть III. Бротон, Ван** (The mechanical properties of paper — part III. Broughton Geoffrey, Wang James P.), Tappi, 1955, 38, № 7, 412—415 (англ.)

Приведены результаты испытаний мех. свойств листов бумаги, сформованных в стандартных условиях из одной партии беленой сульфатной целлюлозы (из дугласовой пихты) и высушенных в различных условиях (обычно, вымораживанием, вытеснением воды органич. р-рителями или водн. р-рами поверхностноактивных в-в). Полученные результаты рассмотрены в свете образования водородных связей между волокнами. Часть II см. РЖХим, 1956, 8368.

Л. Михеева

6612. **Производственные затруднения при работе цилиндровой машины. Пеккем** (Operating difficulties of cylinder machines. Peckham Charles L.), Paper Trade J., 1957, 141, № 21, 38—40 (англ.)

При работе двух цилиндровых машин на макулатуре за 1956 г. было потеряно ~7% рабочего времени машин из-за производственных неполадок, в том числе из-за неполадок в массо-подготовительном отделе ~47%, на мокрой части машины ~19%, сушильной части ~ 17,7% и прочих причин ~ 16,1%. Главными причинами потерь явились: загрязнения бумажной массы и необходимость промывки и очистки оборудования, недостатки в подготовке массы, перемена сорта бумаги, нарушение процесса обезвоживания в мокрой части машины, неоднородность бумажной массы в связи с недостатками контроля за ее приготовлением и выпадение ворса из шестяных сукон.

С. Иванов

6613. **Изучение работы отсасывающего гауч-вала. Шмидт** (Studien an einer Siebsaugwalze. Schmidt Karl), Das Papier, 1957, 11, № 13-14, 293—301 (нем.; рез. англ., франц.)

Для достижения высокой начальной прочности во влажном состоянии бумажного полотна требуется высокий вакуум в камере гауч-вала и мощный вакуум-насос, гарантирующий надежную работу быстроходной бумагоделательной машины. Просос воздуха необходим не только для удаления влаги из бумаги, но также и для удаления воды из отверстий

рубашки гауч-вала против центробежной силы. Воздухопропускная способность бумаги зависит от степени помола бумажной массы, веса 1 $м^2$ бумаги, равномерного распределения волокна и действия отжимного валика. Для правильной оценки качества бумажной массы на быстроходной машине необходимо контролировать натяжение бумажного полотна между сеткой и первым прессом. Высокий вакуум в гауч-вале достигается хорошим уплотнением в камере вала. Изучение проводили на быстроходной машине, оборудованной двухкамерным отсасывающим гауч-валом. Описана установка и методика измерений.

С. Иванов

6614. Поверхностная проклейка на бумагоделательной машине. Лунд (Ytlimning i pappersmaskin. Lund Paul), Svensk papperstidn., 1957, **60**, № 14, 505—508 (шведск.; рез. англ., нем.)

Особо отмечается способ проклейки бумаги непосредственно на бумагоделательной машине при помощи клеильного пресса, конструкции которого рассматриваются. Указаны материалы, применяемые для валов клеильного пресса, расположение валов на машине и требующаяся бомбировка валов. Отмечается зависимость между восприятием клея бумажным полотном, свойствами бумаги и содержанием в ней сухого в-ва.

С. Иванов

6615. Добавление в бумажную массу при ее размоле полиэтилакрилатных латексов в анионной и катионной форме. Ливитт, Андрюс, Станнетт (The beater addition of anionic and cationic ethyl polyacrylate latices. Leavitt F. C., Andrews W. J., Stannett V.), Tappi, 1955, **38**, № 11, 664—668 (англ.)

Рассмотрены некоторые факторы, обусловливающие удержание в бумажной массе латекса в катионоактивной форме и механич. прочность получаемой бумаги при применении латексов в анионо- и катионоактивной форме. На волокно их высаживают прибавлением в массу сернокислого аммония, до pH 4,5. Лучшие результаты получены при применении системы сернокислый алюминий — латекс в анионоактивной форме.

М. Белецкая

6616. О микробиологическом воздействии на бумажную массу на бумагоделательной машине. Кальтенбах (Über die mikrobiologische Auswirkung der Faserstoffaufbereitung auf der Papiermaschine. Kaltenbach Josef), Das Papier, 1957, **11**, № 13-14, 266—274 (нем.; рез. англ., франц.)

Слизи, присутствующие в потоке бумажной массы, поступающей на сетку бумажной машины, вызывают загрязнения бумажного листа; бактерии и зародыши грибов, погибающие в процессе сушки листа, менее опасны для бумаги, но они накапливаются в мокром сукне машины и действуют на последнее. Спорообразующие формы сохраняются и после сушки.

С. Иванов

6617. Факторы, обусловливающие гладкость бумаги. Вульч (Faktoren, die die Glätte des Papiers beeinflussen. Wultsch Ferdinand), Allgem. Papier-Rundschau, 1957, № 12, 607, 609, 610, 612, 614, 616, 618 (нем.)

Процесс каландрирования бумаги (Б) определяется свойствами волокнистого полуфабриката, наполнителями и добавками, влажностью или сухостью Б при каландрировании и условиями каландрирования (давление между валами, т-ра и др.). Установлено, что хорошая односторонняя гладкость Б достигается при содержании в ней 55% сухого в-ва. Понижение и повышение от этой нормы резко снижает гладкость Б. Гладкость Б после каландрирования резко снижается в первые два часа, а затем остается более или менее устойчивой. Эффект каландрирования можно также значительно повысить разогревом валов и добавкой к бумажной массе 0,6% базидина.

С. Иванов

6618. Повреждение крафт-целлюлозы из южной сосны при хранении массы высокой концентрации. Эйр (Deterioration of southern pine kraft pulp in high density storage. Ayer James E.), Tappi, 1956, **39**, № 5, A183—A185 (англ.)

Введение антитоксич. добавки (А) (10%-ный р-р фенилмеркурацетата и 50%-ный р-р трихлорфенолята калия) в массу 12%-ной конц-ии из сосновой крафт-целлюлозы в кол-ве 0,01 и 0,02% при ее хранении при 20° не оказывало заметного влияния на физ. свойства целлюлозы. Время размола через 14 суток для пробы, содержащей 0,02% А, равнялось 66, без и с 0,01% А 49 мин. Микрофлора в массе с 0,02% А снижалась до 76%.

Н. Рудакова

6619. Борьба с потерями с оборотными водами на бумажной фабрике. Мартин (Controlling white water losses in a paper mill. Martin Neal L.), Tappi, 1957, **40**, № 3, A82, A84 (англ.)

Основные мероприятия для снижения потерь волокна и наполнителей следующие: снижение конц-ии оборотных вод; использование в-в, способствующих повышению удержания волокна и наполнителей; разработка рациональной схемы использования оборотных вод; организация отдельной схемы по лучшему использованию титановых наполнителей путем установки бака для осаждения наполнителя и флотирующих башен; контроль за потерями со сточными водами. С. Иванов

6620. Энергия и пар для бумажных предприятий. Керкпатрик (Power and steam for paper mills. Kirkpatrick A.), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1957, **20**, № 4, 104, 106, 108, 137 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 42981.

6621. Современное производство печатной бумаги. Гизе (Moderne Druckpapierfertigung. Giese Ernst), Zellstoff und Papier, 1957, **6**, № 4, 106—115 (англ.)

Очерк развития бумажного произ-ва, классификация печатных бумаг и их свойства. Рассмотрено применяемое сырье и химреагенты: древесная масса, целлюлоза, бумажный брак; приведены схемы подготовки бумажной массы и отлива бумаги на бумагоделательной машине, а также наиболее важные усовершенствования в конструкции бумагоделательных машин для произ-ва газетной и печатной бумаги. Библ. 31 назв. С. Иванов

6622. Химическая древесная масса из березы в композиции газетной бумаги. Енсен, Нурдман, Эравуо (Chemigroundwood from birch in newsprint furnishes I. 1 : st Communication on birch pulp as a rawmaterial for paper. Jensen Waldemar, Nordman Lars, Eravuo Veljo), Paperi ja puu, 1957, 39, № 4a, 165—169 (англ.)

Изучено в лабор. условиях обезвоживание и прочность во влажном состоянии бумажной массы для газетной бумаги, в композиции которой была березовая хим. древесная масса (БХДМ), еловая древесная масса и небеленая сульфитная целлюлоза. Испытано 4 различных образца БХДМ, отличающихся условиями произ-ва. В смеси с еловой древесной массой БХДМ ухудшает обезвоживание; тонкая БХДМ имеет достаточно хорошую влагопрочность и прибавление ее в композицию в размере 30—40% от общего кол-ва древесной массы частично сообщает газетной бумаге более высокую влагопрочность, нежели каждый ее компонент. Условия произ-ва БХДМ: т-ра 140—160°, конц-ия варочного р-ра из Na_2SO_3 и Na_2CO_3, взятыми в соотношении 7 : 1, 125 *г/л*, считая на Na_2CO_3; продолжительность варки 2 часа, давл. 10 *атм*. Вакуумизацию проводили при давлении ниже 50 *мм* рт. ст. в течение 30 мин, подъем т-р до 140—160° продолжался 2 часа.

С. Иванов

6623. Новое в области переработки газетного брака. **Гамми** (Developments in newsprint broke handling. Gammie A. P.), Paper Making, 1957, 76, № 2, 29—34 (англ.)

По новой схеме мокрый брак после гауча направляют в мешалку и перекачивают двумя насосами (один из них работает периодически во время обрывов) в сборник-аккумулятор (СА). Мокрый брак с прессов подают конвейером в бассейн прессового брака, разбивают лопастной мешалкой и циркуляционным насосом и также перекачивают в СА. Для переработки сухого брака применяют разбиватели типа Гревина с мощными циркуляционными насосами. После роспуска сухого брака последний перекачивают в СА. Последний обладает большим объемом, так как в нем хранится весь брак от машины при конц-ии ~1,5%. Распущенный на волокна брак направляют на сгустители, для увеличения конц-ии до 3—3,5%, а затем в бассейн сгущенного брака. Отсюда с помощью дозаторов бумажный брак через регулятор конц-ии массы непрерывно поступает в поток бумажной массы. Достоинством описанной схемы является точная и постоянная дозировка брака с постоянной конц-ией, что обеспечивает постоянный вес бумаги. Потребность в рабочей силе сокращается. С. Иванов

6624. Производство бумаги, устойчивой к стиранию. **Негреску** (Fabricarea unei hîrtii pentru desen rezistente la radere la fabrica de celuloză şi hîrtie «Steaua Roşie». Negrescu H.), Celuloză şi hîrtie, 1956, 5, № 10, 278—282 (рум.; рез. русск., нем.)

Приведены данные о фабричном произ-ве рисовальной бумаги, высокоустойчивой к стиранию. Указаны применяемые волокнистые полуфабрикаты, проклеивающие в-ва, и технология массы и бумажного полотна, устойчивого к 3—4 стираниям туши на одном и том же месте. Ю. Чельцова

6625. Лабораторные исследования по применению цинковых белил в качестве наполнителей бумаги. **Маковская, Винчакевич** (Badania laboratoryjne nad stosowaniem bieli cynkowej do wypełniania papieru. Makowska Anna, Winczakiewicz Andrzej), Prace Inst. celul.-papiern., 1956, 5, № 1, 31—37 (польск.; рез. русск., англ.)

На лабор. аппаратуре отлит ряд пробных листов бумаги № 1, 2 и 3 весом 30 г/м², наполненной цинковыми (2 вида) и титановыми белилами в таком кол-ве, чтобы зольность готового продукта составляла 15%. При проклейке бумаги смоляным клеем в кол-ве 2% с добавкой 1% крахмала и введении сперва наполнителя, затем смоляного клея, крахмала, р-ра сернокислого глинозема, удерживаемость наполнителя 39,8%. Механич. свойства бумаги № 3 (содержание наполнителя ~ 15%, вес 30 г/м², толщина 26 μ, белизна по Оствальду 85,6%) удовлетворительны. А. Х.

6626. Бумаги с поверхностным покрытием из синтетических смол, их свойства и обработка. **Шох** (Kunststoffbeschichtete Papiere Ihre Eigenschaften und ihre Verarbeitung. Schoch Walter), Verpackungsrundschau, 1956, 7, № 12, Eingeheftete Beil. 93—98 (нем.)

Приведены требования к бумагам с поверхностным покрытием, используемым в качестве упаковочных материалов. Рассмотрена сопротивляемость таких бумаг с различными пластич. покрытиями прохождению пара, масла, жиров, запахов и т. д. Описаны основные принципы обработки упаковочных бумаг. М. Белецкая

6627. Силиконы как средство облагораживания бумаги. **Оль** (Silicone als Mittel der Papierveredlung. Ohl Fritz), Wochenbl. Papierfabr., 1957, 85, № 13, 517—519 (нем.)

Рассмотрены основные свойства кремнийорганич. соединений и их применение в бумажном произ-ве для придания бумаге спец. свойств. С. Иванов

6628. Добавка в ролл акрилатов. Влияние свойств полимера на прочность бумаги. **Келли, Мак-Лафлин** (Beater addition of acrylic polymers relation of polymer properties to paper strength. Kelley L. E., McLaughlin P. J.), Tappi, 1957, 40, № 3, 192—196 (англ.)

Приведена характеристика добавок в ролл (акрилаты) и рассмотрено влияние их на свойства бумаги (повышение влагопрочности, сопротивления излому и прочности кромок на надрыв). Дано сравнение с другими эластомерами. С. Иванов

6629. Требования к коробочному картону, предназначенному для гравюрной печати. **Кернан** (Boxboard specifications for gravure printing. Kernan J. M.), Tappi, 1956, 39, № 10, A42, A44, A46, A48. Discuss., A48, A50, A52, A54 (англ.)

Картон должен быть хорошо сформован, иметь ровную, гладкую поверхность, хорошо воспринимать типографскую краску, иметь постоянную толщину и обладать хорошей сжимаемостью; требуется наличие на картоне мягкого поверхностного слоя, наполнитель должен отличаться хорошей сжимаемостью, поверхностная проклейка или должна отсутствовать, или быть незначительной, не должно быть следов от сетки. Дискуссия. М. Нагорский

6630. Производство древесностружечных плит в ГДР. **Стерлин Д. М.**, Деревообрабат. пром-сть, 1957, № 6, 27—29

Приведены схемы технологич. потока подготовки дробленки и стружек, барабанной сушилки; потока участка прессования плит. А. Х.

6631. Старые и новые установки для переработки макулатуры и сравнение их технических характеристик. **Брехт, Керн, Ленце** (Alte und neue Altpapier — Aufbereitungsanlagen im versuchstechnischen Vergleich. Brecht Walter, Kern Theodor, Lentze Max), Das Papier, 1957, 11, № 13-14, 274—280 (нем.; рез. англ., франц.)

Обследованы 10 бумажных предприятий, имеющих установки для переработки макулатуры, в том числе 5 старого типа (бегуны, сортирование размолотой на бегунах макулатуры, массный размол в роллах, очистка на песочнице и узлоловителях) и 5 нового типа (роспуск макулатуры на гидроразбивателе, очистка на вихревых очистителях, вибрационных сортировках или круглых сортировках, сгущение, рафинирование). Установки нового типа требуют меньше рабочей силы и площади, лучше обезвоживают бумажную массу на машине и дают бумагу большей жесткости, несмотря на ее меньший вес. Недостатки этих установок: бóльший уд. расход энергии и худший роспуск волокна (наличие неразбитых комочков в массе). С. Иванов

6632. Изучение размола бумажной массы для конденсаторной бумаги при помощи гидромельницы. **Мельхорн, Эйхлер** (Versuche zur Mahlung von Kondensatorenpapierstoff mit Hilfe der Hydromühle. Mehlhorn H., Eichler H.), Zellstoff und Papier, 1957, 6, № 3, 83—85 (нем.)

Для интенсификации размола массы для конденсаторной бумаги (КБ) предложен новый размалывающий аппарат непрерывного действия — гидромельница (тип НМ2). Гидромельница была снабжена ножами из стали марки V2A толщиной 6 *мм* на статоре и роторе, работала от мотора 63 *квт* при числе оборотов 900 об/мин. Размол массы для КБ производили в две ступени: предварительный размол до 85° ШР в роллах и конечный до 93—94° ШР в гидромельнице. Размол в мельнице проводили от 13,5 до 28 мин. при давл. 1,4—2,7 *кг/см²*, при этом степень помола повышали с 87 до 92° ШР (массу пропускали через мельницу от 1 до 6 раз). По-

лученная масса отличалась более коротким волокном, легче обезвоживалась и требовала меньшего нагрева. Изготовленная КБ обладала удовлетворительными свойствами, но имела худшую структуру, которую можно улучшить применением более толстых ножей. Расход энергии на размол был ниже, чем при размоле в одних роллах. С. Иванов

6633. **Сообщение о закрытых колпаках над сушильной частью бумагоделательной машины завода Thorold Ontario paper Co. Ltd. Савидж** (Report on the closed hood installation at Thorold. Savage V. L.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, 56, № 3, 252—258 (англ.)

6634. **Паровая турбина, допускающая автоматический отбор пара трех различных давлений. Буш, Фаррар** (Union bag's triple-automatic-extraction turbine. Bush Charles C., Farrar Glenn D.), Tappi, 1955, 38, № 3, 153—156 (англ.)

6635. **Контроль состояния измерительных приборов. Соучек** (Kontrola stavu a funkce běžných zkušebních přístrojů. Souček M.), Papír a celulosa, 1957, 12, № 3, 59—62 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Показана необходимость систематич. контроля за состоянием приборов для испытания бумаги. Приведены методы контроля для определения степени точности и сравнимости результатов, даваемых приборами, а также правильности их клеймения. Ю. Чельцова

6636. **Контроль размола при помощи сепаратора системы Имсет. Брехт, Поль** (Kontrolle des Mahlverlaufs mit dem Imset — Faser — Separator. Brecht Walter, Pohl Alfred), Das Papier, 1956, 10, № 17-18, 409—412 (нем.; рез. англ., франц.)

Указанный сепаратор (О. Имсет, Норвегия) дает возможность при проведении одного испытания определить два показателя. Один из показателей соответствует средней длине волокна, а другой — способности массы удерживать воду. При помощи сепаратора Имсет можно сравнить эффективность работы различных размалывающих устройств и аппаратов. М. Белецкая

6637. **Прибор для измерения влажности по атрометрическому методу. Нуки** (A new moisture meter. Principles of the atrometer method. Nuki Robert P.), World's Paper Trade Rev., 1955, 143, № 11, 900, 905—906 (англ.)

Основным элементом прибора является кислото- и жароустойчивый гигроскопич. стержень, закрытый в перфорированную хромированную коробку, обеспечивающую свободное движение вокруг него воздуха. Стержень помещают над движущимся полотном бумаги за последним сушильным цилиндром и он меняет свое электрич. сопротивление в зависимости от содержания влаги, поглощаемой им в кол-вах, зависящих от содержания воды в полотне бумаги. Стержень соединен с усилителем электронного типа и индикатором. Содержание влаги отсчитывается непосредственно на циферблате, для чего шкала индикатора калибруется путем определения влажности бумаги весовым методом. М. Нагорский

6638. **Фильтрация при постоянном давлении как показатель степени разделения на волокна. Мартени, Олсон** (Constant pressure filtration as an indication of degree of fiberizing. Marteny W. W., Olson K. E.), Tappi, 1956, 39, № 7, 515—517 (англ.)

Описана схема аппарата и методика испытания, рекомендуемые для определения степени разделения грубой массы на волокна. Испытание основано на определении уд. сопротивления массы фильтрации. Приведены данные анализов волокнистых масс на предлагаемом аппарате и Канадском стандартном приборе. С. Иванов

6639. **Новый регистрирующий турбидиметр для измерения мутности воды и концентрации массы в бумажной промышленности. Бизли, Майклсон** (New recording turbidimeter for measuring water turbidity and low consistency slurries in the paper industry. Beazley E. H., Mikelson W.), Pulp and Paper Mag., Canada, 1956, 57, № 12, 165—168 (англ.)

Для измерения низких конц-ий массы разработан прибор, испытанный на сульфитной целлюлозе и древесной массе. Прибор предназначен для непрерывного определения конц-ии массы в потоке. Он измеряет при помощи фотоэлемента отношение кол-ва рассеянного света (S) к кол-ву света, проходящего (T) через пробу. Мутность $= S/T$. При отсутствии в жидкости взвешенных частиц свет проходит через нее без рассеяния и отношение равно нулю. По мере увеличения мутности светорассеивание возрастает и отношение растет. Дано описание прибора, его принципиальной схемы и применения. Чувствительность прибора при конц-ии массы 0,6% равняется ± 0,03%. С. Иванов

6640. **Методы использования инфракрасных лучей в химии бумаги. Батлер** (Infrared use and methods in paper chemistry. Butler John P.), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1957, 20, № 4, 124—125 (англ.)

ИК-спектроскопию применяют для определения различных эфиров целлюлозы (простых и сложных), полиэтиленов, поливинила, различных эластомеров, полистирола и других высокополимеров и добавок, применяемых при произ-ве бумаги, а также для определения природы пятен и посторонних включений, содержащихся в бумаге. С. Иванов

6641. **Гигроскопичность бумажного полотна и ее измерение. Шмидт Г.**, Бум. пром-сть, 1957, № 8, 27—29

6642. **Исследование пыления печатных бумаг. Липко, Нерыхлевский** (Badanie pylenia papierów do druku. Lipko Sabina, Nierychlewski Tadeusz), Prace Inst. celul.-papiern., 1957, 6, № 1, 46—51 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Склонность бумаги (Б) к пылению (П) определяется в приборе взвешиванием пыли, стертой с поверхности Б в стандартизированных условиях. Приведены результаты измерений П для ряда печатных Б. Установлена зависимость П от давления ножа на Б, кол-ва наполнителя и отделки поверхности Б. Приведены требования к важнейшим печатным Б в отношении их склонности к П. Ю. Чельцова

6643. **Определение содержания комочков массы в волокнистой суспензии. Брехт, Циппель** (Die Ermittlung des Stippengehaltes von Faserstoffsuspensionen. Brecht Walter, Zippel Fridolin), Wochenbl. Papierfabr., 1956, 84, № 18, 727—731 (нем.)

Приведены результаты сравнительного испытания различных методов определения (Вейсхаупта, Шмидта, Мюллера — Рида, Вултша и Афленцера, Байгана и стандартного метода дефибрирования) неразбившихся комочков массы в суспензии на трех образцах массы: 1) из длинноволокнистой сульфатной целлюлозы, 2) из коротковолокнистой целлюлозы бука и 3) из макулатуры, содержащей 75% сульфитной еловой и 25% соломенной целлюлозы. С. Иванов

6644 К. **Современное целлюлозно-бумажное производство. Уитем**, Ред. **Калкин.** Изд. 3-е, перераб. (Modern pulp and paper making. Witham George Strong. 3 rd ed. rev. Ed. Calkin John B. New York, Reinhold, London, Chapman and Hall, 1957, viii, 549 pp., ill., 80sh.) (англ.)

6645 С. **Бумаги печатные. Бумага для способов глубокой печати** (Hîrtie pentru tipar. Hîrtie pentru rotoheliogravură), Стандарт PHP STAS № 2748 : 1956 (рум.)

6646 П. Способ получения растворов целлюлозы. Фойгт (Verfahren zur Herstellung von Celluloselösungen. Voigt Walter). Пат. ФРГ 937255, 29.12.55

Раствор целлюлозы получают обработкой ультразвуком с частотой ~50 *кгц* замороженной водн. суспензии различных препаратов целлюлозы (напр., природной целлюлозы, гидратцеллюлозы, оксицеллюлозы и целлюлозы, содержащей лигнин) при т-ре от 0° до —5°. Аппарат с источником ультразвука погружают в суспензию, замораживают и приводят в действие.

Ю. Вендельштейн

6647 П. Способ гидролиза первичных эфиров целлюлозы. Уэнцл (Method for the hydrolysis of primary cellulose esters. Wenzl H. F. J.). Англ. пат. 739319, 26.10.55

Для ускорения гидролиза двухфазную реакционную смесь из р-ра первичного эфира целлюлозы (ЭЦ), не смешивающегося с водой, и водн. гидролизующего р-ра подвергают механич. обработке, увеличивающей степень дисперсности и поверхность соприкосновения в диспергированной фазе, применяя гомогенизирующие и эмульгирующие аппараты, кол. мельницы или аппараты для продавливания смеси через сопла. Высокую степень дисперсности смеси можно поддерживать непрерывностью механич. обработки или добавлением защитного коллоида, напр. алкилцеллюлозы, сульфированного касторового масла или циклогексанола и его гомологов. Гидролиз можно проводить ступенчато, с отделением ЭЦ между двумя стадиями гидролиза. В различных стадиях гидролиза можно применять различные гидролизующие р-ры и варьировать механич. обработку. Напр., целлюлозу предварительно обрабатывают CH_3COOH и этерифицируют $(CH_3CO)_2O$ в присутствии H_2SO_4 и CH_2Cl_2 или CCl_4; получают р-р триацетилцеллюлозы, содержащей 50—60 вес. % CH_2Cl_2 или CCl_4. Для гидролиза прибавляют водн. р-р H_2SO_4 и нагревают смесь в автоклаве, причем часть смеси непрерывно выдавливают из автоклава насосом и продавливают под большим давл. через щели нужного размера и возвращают в автоклав, продолжая указанный процесс до получения ЭЦ с требующимися свойствами. Защитные коллоиды или диспергирующие в-ва прибавляют до или во время прокачивания насосом; часть CH_2Cl_2 отгоняют из смеси в процессе гидролиза или после его завершения. Описанным способом можно получить ацетилцеллюлозу, растворимую в ацетоне, ЭЦ других алифатич. или ароматич. к-т или смешанные ЭЦ. В случае получения смешанных ЭЦ гидролиз проводят в 2 стадии: в 1-й стадии создают условия для гидролиза одного вида эфирных групп, прекращают диспергирование к концу 1-й стадии, первый гидролизующий р-р заменяют другим, новую смесь вновь диспергируют и гидролизуют эфирные группы другого вида.

Ю. Вендельштейн

6648 П. Папиросная бумага. Шер, Леви (Cigarette paper. Schur Milton O., Levy Robert M.) [Ecusta Paper Corp.]. Пат. США 2738791, 20.03.56

Папиросную бумагу с улучшенным строением и качеством водяных знаков получают прибавлением к волокну карбонатного наполнителя (Н), напр. 8—30% $CaCO_3$ и 0,1—1% от веса сухого Н в-ва, способного менять электрич. заряд на обратный и меняющего положительный заряд наполнителя на отрицательный и, вследствие этого, препятствующего образованию агломератов Н с отрицательно заряженными волокнами и обеспечивающего более равномерное распределение частиц Н и волокна в листе. В качестве в-ва, меняющего знак заряда, применяют растворимый в воде полифосфат, напр. Na_4-пирофосфат, Na_6-метафосфат, Na_4-фосфат, Na_3-полифосфат, ди- и тетра-Na-этилендиаминтетраацетат и другие. К массе добавляют также 0,01—2% камеди, диспергирующей волокна. Пример. Смешанную сосновую, еловую и пихтовую беленую крафт-целлюлозу размалывают при конц-ии 6% ~4 час. до средней длины волокон ~1 *мм* и садкости ~100° по ШР. Перед перекачиванием на сетку машины массу разбавляют оборотной водой, прибавляют $CaCO_3$ с добавленным к нему 1% от его веса Na_4-пирофосфата и 1%-ный водн. р-р частично деацетилированной камеди карайя (0,1% камеди от веса сухой бумаги). Получаемая высушенная бумага весит 20 *г/м²*, содержит 26% $CaCO_3$ (от веса сухой бумаги) и обладает отличными качествами, в том числе прозрачностью водяного знака. В отсутствие камеди получают бумагу высокого качества, но с менее прозрачным водяным знаком.

Ю. Вендельштейн

6649 П. Изделия, содержащие экстрактивные вещества древесины. Лайтхолл, Андерсон (Wood extractive-containing composite products. Lighthall Albert C., Anderson Arthur B.). Канадск. пат. 523573, 10.04.56

Патентуется волокнистый состав картона из размолотой лигноцеллюлозы хвойных деревьев, соединенной с таким кол-вом размолотой лигноцеллюлозы пней, сучков и сердцевины деревьев (напр., *Pondersapine*), богатой растворимыми в ацетоне в-вами, что общее кол-во растворимых в ацетоне в-в составляет 5—45% (предпочтительно 8—25%) от веса сухого картона.

Ю. Вендельштейн

6650 П. Декоративная стеновая плитка и способ получения. Камп (Decorated wallboard and method of making the same. Camp Thomas P.) [Canadian Gypsum Co. Ltd]. Канадск. пат. 519920, 27.12.55

Декоративный рисунок и покровный материал на белковой основе, получаемый варкой р-ра белка (напр., казеина, альбумина, белка бобов сои, земляного ореха или зеина) при т-ре не ниже 77° и не выше 100° в течение ≥ 20 мин., наносят на листы бумаги; листы высушивают и накладывают на мокрую гипсовую плитку; образовавшуюся слоистую плитку нагревают для удаления по крайней мере части воды в виде пара, проходящего через покрытие без образования пузырей или отставания поверхности. Получаемое покрытие устойчиво к проникновению масел и цветных политур и образует легко моющуюся и очищаемую поверхность.

Ю. Вендельштейн

См. также: Улавливание дурнопахнущих в-в сульфатного произ-ва 3481. Св-ва целлюлозы и ее р-рителя 4010, 4011, 6776. Св-ва и применение эфиров целлюлозы: сложных 6772, 5795; простых 6769, 5585. Применение: лигнина в керамич. массах 5365; лигносульфоната кальция в цементных пастах 5426. Методы анализа: волокна 6573. Действие защитных коллоидов суспензий глин и талька 4050. Древесностружечные плиты 6377

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *К. М. Маркузе, А. И. Матецкий*

6651. Влажность хлопка. Колтун, Нелсон, Грант (Moisture regain of cotton. Koltun Stanley P., Nelson Mary L., Grant James N.), Press, 1957, 58, № 9, 26—27 (англ.)

При машинной уборке хлопка для поддержания чистоты шпинделей машины применяют смачивающие в-ва. Выявлено, что наличие небольших кол-в указанных в-в (конц-ии их в р-рах 0,1 и 1,0%; колебания относительной влажности от 11 до 86%) практически не оказывает влияния на влагосодержание хлопка как

при высоких, так и при низких значениях относительной влажности. С. Светов

6652. Изучение новых растительных волокон. Триоло (La valorizzazione di nuove fibre vegetali. Studi ed iniziative tendenti ad arricchire il patrimonio di fibre tessili e cellulosa. Triolo Rosario), Tinctoria, 1956, **53**, № 3, 95—97 (итал.)

Установлена пригодность и разработана технология использования волокон из таких растений, как дрок, для получения пряжи для ковровых дорожек и легких мешков. Д. Кантер

6653. Кокосовое волокно и его переработка. Балли (Die Kokosfaser und ihre Aufbereitung. Bally W.), Ciba Rundschau, 1956, № 125, 30—33 (нем.)

Сведения об основных способах (мочка в воде) переработки кокосового волокна и качестве канатов из него. Г. Б.

6654. Применение электронного микроскопа для исследования шерсти. Барла, Шполарич (Elektronmikroszkóp a gyapjúkutatás szolgálatában. Barla Endréné, Spolarich János), Magyar textiltechn., 1955, № 8, 282—284 (венг.)

Обзор. Г. Юдкович

6655. О химико-физическом строении шерсти. Гросс (Ancora sulla struttura chimico-fisica della lana. Gross Amelio Janutolo), Laniera, 1956, **70**, № 2, 147—151, 153, 155, 157, 159, 161—163 (итал.)

Обзор. Библ. 44 назв. Д. Кантер

6656. Влияние электролитов на растворимость шерсти в щелочи. Симидзу, Юку (羊毛のアルカリ溶解度に及ぼす電解質の影響. 清水周奥, 正巳), Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text and Cellulose Inds, Japan, 1957, **13**, № 3, 135—138 (японск.; рез. англ.)

Исследования растворимости шерсти в 0,1 н NaOH и 0,1 н. KOH при 65° в присутствии NaCl, KCl, KBr, KNO_3, $NaNO_3$, K_2SO_4, Na_2SO_3 показали, что, если ионная крепость $\mu < 1{,}8$, устанавливается эмпирич. зависимость $\lg S = \lg s_0 + k_1\sqrt{\mu} - k_0\mu$ (s_0 и s — показатели растворимости исходной и в присутствии электролитов; k_1 и k_0 — константы). А. Матецкий

6657. Связь между строением белков и полезными свойствами белковых волокон и изделий из них. Форт, Саксон, Сукн (Protein structure in relation to some desirable fiber and fabric properties. Fourt Lyman, Saxon Robert, Sookne Arnold M.), Amer. Dyestuff Reporter, 1956, **45**, № 8, 215, 237, 238 (англ.)

Обзор. Библ. 14 назв. А. М.

6658. Исследование некоторых факторов шлихтования хлопчатобумажной пряжи на шлихтованной ровнице. Зилахи, Келен (A pamutirezés egyes tényezőinek vizsgálata irezett előfonalak segítségével. Zilahi Márton, Kelen István), Magyar textiltechn., 1956, № 10, 366—370 (венг.)

При шлихтовании ровницы ее прочность на разрыв повышается с 5—12 *г* до 2—3 *кг*, сопротивление износу становится измеримым, поэтому влияние отдельных факторов процесса легче выявить не на пряже, а на ровнице. Лучшие результаты получены при применении р-ра с максим. содержанием крахмала (35,7 *кг* в 500 *л*). Максим. прочность на разрыв получают при обработке при 66°, максим. сопротивление износу — при 86°. При увеличении т-ры уменьшается вязкость р-ра, что сначала приводит к уменьшению поглощения шлихты (Ш) волокном. Но при т-рах от 74 до 94° происходит усиленное проникновение Ш внутрь волокна (данные микроскопирования), чем обусловлен второй максимум поглощения Ш волокном при 85°. При повторном шлихтовании (без высушивания волокна) происходит преимущественно покрытие волокна Ш. Г. Юдкович

6659. Беление хлопчатобумажных тканей врасправку хлоритом. Петерман, Фрицш (Die Breitbleiche mit Natriumchlorit in der Baumwollveredlung. Petermann Rudolf, Fritzsch Heinrich), Dtsch. Textiltechn., 1957, **7**, № 3, 223—224 (нем.)

Приведены рецепты и режимы обработки. В. Штуцер

6660. Перекисное беление тканей. Клиббенс (Peroxide bleaching. Clibbens D. A.), J. Text. Inst., 1954, **45**, № 11, 1871—1872 (англ.)

6661. Оптические белители, их развитие, значение и применение. Вальтер (Optische Aufheller — Entwicklung, Bedeutung, Anwendung. Walter Edmund), Wäscherei-Techn. und- Chem., 1957, № 4, 254, 256, 258—260, 262 (нем.)

Описание принципа действия оптич. белителей, их практич. значения в технич. промывке и домашней стирке, а также некоторых затруднений, связанных с их применением. В. Штуцер

6662. Состав ванны для мерсеризации ткани. Хуан Юань-Кай (濕布絲光絲光槽供給液的計算. 黃元愷), 染化, Жаньхуа, 1955, № 8, 322 (кит.)

Для расчета конц-ции используемых при мерсеризации р-ров NaOH с учетом их истощения и систематич. подкрепления применимы зависимости, приведенные в советской технической литературе. А. Зонтаг

6663. Некоторые усовершенствования на красильно-отделочных фабриках. Чжан Вэнь-сюэ (印染廠中幾項小改進. 張文學), 染化, Жаньхуа, 1955, № 8, 347 (кит.)

Даны схемы подогревателя для горизонтальных запарочных котлов, щеточных валиков для повышения эффективности промывки в проходных аппаратах после крашения, вакуум-фильтра для красковарок. А. Зонтаг

6664. Обработка шелка кислотой и ее влияние на качество получаемой ткани. Чжу Цзн-сюань, Минь Най-тун, Чжу Бао-гэнь (絹纖維用酸處理和對絹絲織品質量的試驗及分析. 朱積煊, 閔乃同, 朱保根), 中國紡織, Чжунго фанчжи, 1955, № 19, 24—30 (кит.)

Обработка шелка к-той (H_2SO_4) повышает прочность волокон и выход в процессе чесания, а также увеличивает скорость последующего крашения на ~20% и интенсивность окраски. Рекомендуемые условия обработки: т-ра 45°, pH 2, длительность 7 мин., без последующей промывки. А. Зонтаг

6665. Технологические процессы обработки хлопчатобумажной ткани. 2. Крашение.— (棉布加工處方操作實例. (二)染色之部), 染化, Жаньхуа, 1955, № 2, 51—53 (кит.)

Приведены рецепты и режимы крашения нерастворимыми азокрасителями. А. Зонтаг

6666. Ручное крашение пряжи индантреновыми и нерастворимыми азо-красителями. Пу Шэнь (陰丹士林和納夫妥染料手工染紗的介紹. 浦深), 染化, Жаньхуа, 1955, № 3, 119—121 (кит.)

Описание крашения хлопчатобумажной пряжи (режимы и рецепты). А. Зонтаг

6667. Свойства антразолевых красителей. Сюй Ши-чжэнь (溶靛素染料的性能. 徐士珍), 染化, Жаньхуа, 1955, № 4, 136—141 (кит.)

При крашении антразолевыми красителями (АК) окислительно-проявительная обработка действием $NaNO_2$ (I) может проводиться либо раздельно после взаимодействия с красителем, либо при введении I в красильную ванну (в условиях более высокой т-ры). Для АК: алого HB, фиолетовых ABBF, IRH, желтого HCG, зеленого IB, оранжевой пасты IRK и anthra-O4B рекомендуется 2-й способ. Некоторые АК очень чувствительны к избыточному кол-ву I, вызывающему изменение окраски. Рекомендуется применять регулирующие скорость процесса окисления препараты,

антразолевую соль NO. Следует устранять прямое действие солнечных лучей на красильный р-р. А. Зоннтаг

6668. **Исследование нафтолов AS. Модена** (Ricerche sui naftol AS. Modena Giorgio), Ricerca scient., 1956, 26, № 5, 1451—1464 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Была исследована с помощью спектрофотометрич. методов субстантивность (С) по Петерсу и Симонсу (РЖХим, 1956, 10854) некоторых *м*- и *n*-замещ. арилидов 2-окси-3-нафтойной к-ты $C_{10}H_6(OH)-CO-NH-Ar-X$, где X—H, CH_3, Cl, OCH_3, $NHCOCH_3$, $N(CH_3)_2$, $CO(CH_3)_2$, NO_2. Выявлено, что С для *м*-производных возрастает почти независимо от их природы, причем в случаях X = CH_3, OCH_3, $N(CH_3)_2$ увеличение С для *м*- и *n*-производных практически одинаково, для других продуктов замещения С *n*-производных заметно выше, чем для соответствующих *м*-производных. А. Сергеев

6669. **Улучшение качества хлопчатобумажных тканей черноанилинового крашения.**— (關於精元(阿尼林元)布改進品質的經驗),中國紡織碳 Чжунго фанчжи, 1955, № 3, 45—47 (кит.)

Опыты крашения показали наибольшую эффективность способа с использованием совместно с $CuSO_4$ и $NaClO_3$ также $NaNO_2$. А. Зоннтаг

6670. **Опытные данные о применении красителей, проявляющихся в процессе окисления. Руснак, Мартон** (Néhány vizsgálati adat az oxidációs textilszínezékek újabb felhasználásáyal kapcsolatban. Rusznák István, Marton Endre), Magyar textiltechn., 1955, № 8, 285—287 (венг.)

Исследовались условия образования на ткани анилинового черного. В отсутствие минер. к-т черная окраска не получается. Действие УФ-лучей повышает глубину окисления. В качестве красителя, при окислении которого минер. к-та образуется лишь в необходимом для дальнейшего окисления кол-ве (во избежание разрушения волокна), предложены соли фенилсульфаминовой к-ты (I) (10—15%-ные р-ры). Черная окраска получена при крашении аммониевой солью I в присутствии $KClO_3$ (5%-ный р-р) и ванадата аммония (2 *г/л*) с последующей сушкой при 50° и обработкой в кислом зрельнике. Получаемая при применении *n*-толилсульфаминовокислого аммония окраска характеризуется высокой прочностью.

Г. Юдкович

6671. **Крашение и отделка текстильных волокон и изделий из них. Форнелли** (Note sulla tintura e finitura delle fibre tessili. Fornelli D.), Tinctoria, 1956, **53**, № 4, 160—163 (итал.)

Обзор. Д. К.

6672. **Крашение на плюсовке прямыми красителями. Дикманс** (Foulardfärbungen mit Direktfarbstoffen. Dickmanns Kurt), Textil — Praxis, 1957, 12, № 6, 592—594, 10 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

В некоторых случаях невыгодно применять непрерывный плюсовочно-запарной способ крашения тканей прямыми красителями. В таких случаях рекомендуется ткань после плюсования и прополаскивания обрабатывать р-ром Na_2SO_4 или NaCl на джиггере. Описывается режим крашения и даются рекомендации по выбору красителей для получения на мерсеризованных хлопчатобумажных и вискозных тканях различных оттенков с хорошей прочностью.

И. Козлов

6673. **Прочные окраски на шерсти. Бил** (Fast shades on wool. Beal W.), Dyer, 1956, **115**, № 12, 934—938; Text. Manufacturer, 1956, **82**, **№ 979**, **362—365** (англ.)

Прочность к мокрым обработкам окрасок на поврежденных волокнах шерсти относительно снижается для всех красителей (К). К, обеспечивающие получение на шерсти прочных окрасок, делятся на: 1) не требующие последующей обработки, но проявляющие низкую миграцию (поляровые, иргалановые, метахромовые); 2) требующие последующей обработки (эриохромовые и кубозолевые). Равномерное окрашивание К 1-й группы достигается лишь при обеспечении малой и равномерной скорости миграции. Крашение в бобинах при быстрой и равномерной циркуляции дает лучшие результаты, чем крашение пряжи в мотках. Классификация К по значениям критич. т-ры крашения позволяет регулировать скорость подъема т-ры на разных этапах крашения и получать ровные окраски смесями К. Правильный подбор выравнивателей для отдельных К или их групп способствует равномерности окрасок. Хороший результат для иргаланов дает иргазол ДА. Эриохромовые К, используемые по метахромовому способу, проявляют снижение миграции при т-ре комплексообразования (80°); поэтому для получения ровного крашения необходимо замедлить нагревание до достижения 80°. Для К, требующих последующей обработки и характеризуемых высокой миграцией, хромирование следует начинать при т-ре $\leqslant 85°$. Скорость крашения зависит от применяемого оборудования. К подбираются по свойствам для разных видов оборудования. Неполное растворение К приводит к повышенному расходу к-ты и снижению прочности окраски к трению. Для крашения неравномерно обесцвеченной, а также поврежденной в карбонизации шерсти, рекомендуется применять К с содержанием в молекуле не более одной сульфогруппы или иргалановые. А. Болденко

6674. **Новые технические достижения в крашении шерсти. Дорсет** (Wool dyeing: some recent interesting technical developments. Dorset B. C. M.), Text. Manufacturer, 1957, 83, № 988, 194—198 (англ.)

Своеобразный пестрый «крапчатый» эффект на трикотажных изделиях и меланжевых тканях достигается добавлением вспомогательных в-в (ВВ) в красильную ванну при применении специально подобранных красителей. ВВ, вступая в р-цию с аминокислотными остатками кератина, по-разному снижают сродство отдельных участков волокон к кислотным, кислотно-хромовым, металлсодержащим красителям (К). ВВ являются продуктами конденсации CH_2O с ароматич. сульфокислотой, мочевиной или меламином или производными дигалловой к-ты. Увеличения скорости крашения при сохранении однородности окраски достигают повышением адсорбционных свойств шерсти за счет устранения отрицательного влияния чешуйчатого слоя и в особенности эпикутикулы. Для этого применяют, напр., обработку спирт. р-ром KOH. Добавление в красильную ванну гидрофобных в-в (бутилового, амилового спиртов, тимола) позволяет быстро окрашивать шерсть при низких т-рах. Эти в-ва образуют тонкий слой, покрывающий эпикутикулу, который растворяет К и способствует их проникновению в волокна. Поглощение зависит от степени сульфирования К. При добавлении 3% амилового спирта выбирание возрастает у. К, не содержащих сульфогрупп, в 100 раз, у моносульфокислот в 10 раз, у дисульфокислот в 4 раза и не изменяется при применении трисульфокислот.

А. Болденко

6675. **Крашение шерсти в защитный цвет кислотнохромовыми красителями по методу с одновременным хромированием. Споденкевич** (Barwienie wełny na kolor khaki barwnikami kwasowo-chromowymi metodą metachromową. Spodenkiewicz A.), Przem. włókienniczy, 1957, **11**, № 3, Biul. Inst. włókiennictwa, 6 (польск.)

Успешно проведено крашение по методу с одновре-

30*

менным хромированием некарбонизованной и карбонизованной шерсти смесью кислотно-хромовых красителей: желтого 2 Г, бордо Б и сине-черного антрахинонового С. Ткань обнаружила прочность на 15% выше сравнительно с тканью из шерсти, окрашенной по способу с последующим хромированием.

И. Фодиман

6676. Крашение шерсти лихенинами и веществами, содержащими лихенин. Сульберг (Dyeing of wool with lichens and lichen substances. Solberg Yngve Johannes), Acta chem. Scand., 1956, 10, № 7, 1116—1123 (англ.)

Проведены опыты крашения шерсти (Ш) лихенинами (Л) лишайников, в-вами, содержащими Л, и продуктами их распада. Из Л, не являющихся орсилами, окрашивают Ш только Л, содержащие альдегидные группы. По-видимому, яркие окраски на Ш из р-ров Л в органич. р-рителях обусловлены образованием азометиновых соединений из альдегидных групп лихениновых к-т и свободных аминогрупп Ш. Углубление цвета от желтой при ~20° до красно-коричневой при 100° свидетельствует об усложнении процесса.

А. Болденко

6677. Крашение смесей шерстяных и полиакрилонитрильных волокон. Янчевский (Het verven van vezelmengsels uit wol-en polyacryl nitrilvezel. Janczewski M. v.), Tex, 1956, 15, № 10, 1420—1422 (гол.)

Смеси шерстяных и акрилонитрильных волокон окрашивают основными красителями «астра» или «астразон» по одpopанному или двухванному способу в присутствии вспомогательного (неионогенного) препарата «аволан IW».

Л. Песин

6678. Крашение акрилана и смесей шерсти с акриланом. Уотерхаус (Dyeing acrilan and wool-acrilan unions. Waterhouse F. M.), Dyer, 1957, 117, № 9, 713—715, 717—719 (англ.)

Для акрилана (А) наиболее пригодны дисперсные сетациловые красители (К). Широко применяют также кислотные, кислотно-хромовые и металлсодержащие К в условиях длительной (1 час) обработки в кипящем р-ре в присутствии H_2SO_4 для обеспечения глубины прокрашивания А и хорошей прочности окраски к трению. Крашение кислотными и эриолановыми К начинают в присутствии НСООН, добавляя в конце процесса 5% H_2SO_4. Для крашения смесей шерсти и А применяют иргалановые, эриолановые, эриохромовые и кислотные К по двум методам: 1) при длительной обработке в кипящем р-ре в присутствии 4—5% H_2SO_4 и 2—3% тинегаля W, 2) в присутствии 2% H_2SO_4 и тинегаля W после предварительной 20-минутной обработки в кипящем р-ре H_2SO_4 (2 *г/л*) и промывки. Тинегаль W замедляет крашение шерсти и способствует переходу К с шерсти на А. Хромирование проводят в свежей ванне. Крашение в светлые тона смесью иргалановых и сетациловых К проводят по одpopанному методу в слабокислой ванне.

А. Болденко

6679. Крашение полиэфирного волокна терилена. Барлоу, Ферн (La tintura del terilene fibra poliestere. Barlow A., Fern A. S.), Tinctoria, 1956, 53, № 3, 102—107 (итал.)

Обзор.

Д. К.

6680. Об экономии загустки для печатной краски. Чэнь Цзянь-чжун (關於節約印花漿料的幾點報導. 沈堅中),染化, Жаньхуа, 1955, № 5, 194 (кит.)

Экономия загустителей достигается за счет использования загустевших корок крахмальной загустки после их обработки (разварка 100 *кг* остатков загустки в присутствии 0,5 *л* H_2SO_4 при непрерывном перемешивании в кипящей воде в течение 30 мин., добавка 8,8 *кг* 35%-ного р-ра NaOH и 1 *кг* керосина и варка еще 2 часа). Рекомендуется также уменьшать глубину гравировки рисунка на печатных валах и пользоваться загусткой следующего состава (в вес. ч.): крахмальный клей 35; 35%-ный р-р NaOH 5; антрахинон 1; ронгалит 15; вода 44.

А. Зонтаг

6681. Прямая печать. Шэнь Вэнь (直接印花的幾點討論. 沈文), 染化, Жаньхуа, 1955, № 11, 480—481 (кит.)

При прямом печатании тканей с одновременным применением некоторых индигозолей и азоаминов с диазолем синим В часто наблюдается переход в рисунке синего цвета в фиолетовый. Это связано по-видимому с образованием в диазолевом красителе на ткани нитрозогрупп под действием применяемой для проявления индигозолей HNO_2. Для предупреждения отмеченного дефекта следует проводить окислительное проявление при т-ре ⩽ 60°, применяя совместно с H_2SO_4 некоторое кол-во НСООН, а также добавляя мочевину (до 5 *г/л*). Целесообразно перед проявлением индигозолей проводить в течение 1—2 мин. декатировку при 100°. Следует учитывать также возможность образования в некоторых случаях красно-коричневого осадка на белом фоне в результате взаимодействия HNO_2 с не вступившим в сочетание азотолом. Рекомендуется при промывке пользоваться разб. H_2SO_4, после промывки р-ром N_2CO_3 применять в последней ванне добавку 0,5%-ной CH_3COOH.

А. Зонтаг

6682. Колористические свойства печатных тканей. Инь Юэ-тань (單面直接印花法印深色花布的試驗. 印月潭), 中國紡織, Чжунго фанчжи, 1955, № 3, 57—59 (кит.)

Приведена рецептура для односторонней прямой печати тканей с применением нерастворимых азо- и индигозолевых красителей, а также достигаемые показатели прочности окраски.

А. Зонтаг

6683. Опыты по повышению эффективности использования красителей и ронгалита при печатании кубовыми красителями. Тао Чжи-мин, Тан Юнь-юй (還原染料拔染印花提高染料及雕白粉利用的試驗. 陶志明, 湯葛瑜), 染化, Жаньхуа, 1955, № 3, 100—103 (кит.)

Факторами, определяющими эффективность использования, являются состав печатной краски и способ ее приготовления, а также условия обработки (т-ра, влагосодержание) в зрельнике.

А. Зонтаг

6684. Повышение качества печати кубовыми красителями путем правильного выбора загустителей. Ши-Ин (適當選擇糊料, 提高還原染料印花給色量. 施穎), 中國紡織, Чжунго фанчжи, 1955, № 20, 21—22 (кит.)

При печатании восстанавливающимися в слабощелочной среде кубовыми красителями (КК) хорошие результаты дает применение загустки из кукурузного крахмала. Для КК, восстанавливающихся в сильнощелочной среде, рекомендуется совместное использование в качестве загустителей кукурузного крахмала и камеди. Загустка для КК броминдиго должна состоять из крахмала и траганта.

А. Зонтаг

6685. Печатание кубозолевыми красителями с применением хлорноватокислого алюминия. Мао Юй-чжун (可溶性還原染料氯酸鋁凡拉明防染. 茅於中), 染化, Жаньхуа, 1955, № 11, 470—471 (кит.)

При печатании хлопчатобумажных тканей с применением нерастворимых азо- и кубозолевых красителей рекомендуется способ с окислением последних в волокне хлорноватокислым алюминием, образующимся при взаимодействии $NaClO_3$, наносимого при плюсовании, и $Al_2(SO_4)_3$, вводимого в составе печатной краски. Приведены соответствующие рецепты.

А. Зонтаг

6686. **Технология печатания с помощью сетчатых шаблонов. Ван Жуй-чунь** (篩框印花的實際操作報導. 王瑞春), 染化, Жаньхуа, 1954, № 12, 15—16, 14 (кит.)

Описание оборудования, загусток, составов печатных красок и режимов. А. Зоннтаг

6687. **Практическое осуществление метода печатания с помощью сетчатых шаблонов. Сунь И-цзин** (篩框印花感光製版實際工作. 宋亦璟), 染化, Жаньхуа, 1955, № 4, 169—171 (кит.)

Описание оборудования и процесса печатания, а также способов приготовления шаблонов.

А. Зоннтаг

6688. **Прочная печать с помощью сетчатых шаблонов. Цзинь Шань** (不褪色的篩框印花. 金山), 染化, Жаньхуа, 1955, № 1, 22—24 (кит.)

Приведены рецепты загусток и печатных красок и способы печатания тканей. А. Зоннтаг

6689. **Ручная набивка синим сернистым красителем. Дай Жунь-шэн** (硫化藍手工防染印花介紹. 戴潤生), 染化, Жаньхуа, 1955, № 7, 303 (кит.)

Описание способа набивки хлопчатобумажной ткани при применении сернистого синего красителя марки «Ляньмэн», китайского произ-ва. А. Зоннтаг

6690. **Вытравная ручная печать на тканях, окрашенных прямыми красителями. Шэнь Пин** (直接染料地色手工拔染印花法. 沈平), 染化, Жаньхуа, 1955, № 11, 487—489 (кит.)

Описаны рецепты и режимы вытравной печати, основанные на применении ронгалита. А. Зоннтаг

6691. **Быстрая сушка пряжи по методу Авеста — Каррер. Мельгрен, Викари** (L'asciugamento rapido dei filati secondo il sistema Avesta — Karrer. Mellgren P. G., Vicari Giuseppe), Tinctoria, 1957, 54, № 2, 58—59 (итал.)

Изделия после отварки или крашения направляют в сушилку без предварительного центрифугирования. Механич. удаление воды и сушку проводят последовательно в две фазы. В сушилке продувкой и сжатием осуществляют отжим избыточной влаги и проводят интенсивную сушку в токе горячего воздуха. Процесс проводят непрерывно при пропуске через автоклав, аппарат для отдувки и отделитель воды. Система обеспечивает возможность полной регенерации тепла. И. Фодиман

6692. **Некоторые вопросы производства текстильных материалов и бумаги (применение газовой сушки и термообработки). Ван-Кампен** (Solving problems in textile and paper making. Van Kampen G. R.), Industr. Gas (USA), 1955, 34, № 1, 9, 10, 22, 23, 24 (англ.)

Обзор. С. С.

6693. **Применение в отделке веществ, придающих изделиям мягкость. Янежич** (Primena omekšivača u oplemenjivanju tkanina. Janežič Žitomir), Tekstill. ind., 1955, 3, № 12, 7—13 (серб.; рез. англ., франц., нем.)

Обзор (строение, свойства и применение природных и синтетич. в-в; сапамины катион- и анионактивные; лаурилпиридинлаурат; полиглицеринстеарат). Библ. 5 назв. З. Бобырь

6694. **Вещества, применяемые в процессах отделки для придания тканям блеска. Барбера, Буснелли** (Sostanze che conferiscono lucentezza impiegate nell'apparecchiatura dei tessuti. Barbera Aldo, Busnelli Armando), Laniera, 1955, 69, № 11-12, 965, 967, 969, 971—973, 975 (итал.)

В процессах отделки в составе аппрета применяют воск, парафин, камедь и масла. Повышение блеска может быть достигнуто также за счет механич. воздействий при каландрировании и прессовании.

Д. Кантер

6695. **Трудности, связанные с применением комбинированной пропитки, придающей водоупорность и устойчивость к загниванию. Фур** (Die kombinierte wasserdicht-fäulnishemmende Ausrüstung; Komplikationen und Variationen. Fuhr Herbert), Textil — Praxis, 1957, 12, № 2, 158—161, 8 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

На образование плесени на хлопчатобумажной ткани влияют: чрезмерное содержание влаги, т-ра, отсутствие света, pH пропитанной ткани, способность удерживать пыль и грязь. Ткань должна храниться в светлом помещении при т-ре ниже оптимальной для развития плесени; пропитанная ткань должна быть нейтр. и содержать миним. кол-во жиров и восков. Комбинированная пропитка проводится многованным способом (раздельное нанесение соли Cu, или Na и жирных к-т и солей Al, которые на ткани образуют алюминиевое мыло). Недостатки метода — большое содержание жиров и восков; pH 4,5—7, что благоприятствует росту плесени; образование медных мыл, гидрофобирующее действие которых незначительно. Более перспективен одlivанный способ обработки эмульсией, содержащей гидрофобирующие компоненты и высокоактивный фунгицид. Представляют интерес также методы, основанные на применении полиизоцианатов, эмульсий нафтената меди и др.

И. Фодиман

6696. **Об улучшении свойств продуктов конденсации мочевиноформальдегидных смол. Майзнер, Ендрусяк** (O poprawianiu właściwości kondensatów mocznikowo — metanalowych. Majzner Józef, Jędrusiak Zenon), Przem. włókienniczy, 1956, 10, № 7, 319—321 (польск.)

Описаны два варианта конденсации мочевины с CH_2O при образовании смесей моно- и диметилмочевины, рекомендуемых для обработки вискозных тканей в целях улучшения их внешнего вида и снижения сминаемости. С. Войткевич

6697. **Антисептики в отделке тканей. Барбера, Бузнелли** (Le sostanze antisettiche nell' apparecchiatura. Barbera Aldo, Busnelli Armando), Laniera, 1956, 70, № 3, 239, 241, 243, 245, 247, 249—251, 253—255, 257 (итал.)

Обзорная статья, посвященная в-вам, применяемым для придания текстильным изделиям устойчивости к действию плесени и микроорганизмов, а также для предупреждения повреждений шерсти молью. Л. М.

6698. **Защита шерсти от моли и кожеедов. Шпаринг** (Zaštita vune of moljaca i kukaca. Sparing Oton), Tekstil, 1956, 5, № 8, 672—677 (сербо-хорв.)

Рекомендуется обработка препаратом митин FF.

З. Лебедева

6699. **Технология нетканых текстильных материалов. Ловин, Уэнзелл** (Technology of nonwoven fabrics. Lovin L. G., Wenzell L. P.), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, 46, № 9, 326—328 (англ.)

Широкое распространение нетканных изделий в США вызвало увеличение потребления для них сырья в 1955 г. до 22700 *т* при предполагаемом увеличении к 1960 г. еще в 2,5 раза. Основные процессы применяемой технологии: 1) разрыхление и смешивание сырья, 2) формирование холста, 3) связывание волокон, 4) сушка и термич. обработка, 5) отделка.

С. Светов

6700. **Симпозиум «Стирка, химическая чистка и крашение одежды». 23 сентября 1955 г. Атлантик — Сити I. Вводные замечания председателя. Мунн. II. Измерение отбеливающего эффекта, достигаемого при применении флуоресцирующих красителей и пербората. Ферри, Бенсинг. III. Подвергавшиеся стирке в 1955 г. текстильные изделия. Джонсон. IV. Проблемы окраски и отделки при химиче-**

ской чистке. Парсли. V. Крашение одежды в США. Тейкнер. VI. Заключительные замечания председателя. Муни (Symposium «Laundering, drycleaning and garment dyeing», Sept. 23, 1955, Atlantic City, N. J. I. Introductory remarks by the chairman. Mooney W. J. II. Measuring the whitening effects of fluorescent dyes and perborate bleaches on cotton. Furry Margaret S., Bensing Phyllis L. III. Launderable textiles in 1955. Johnson George H. IV. Color and finishing problems in drycleaning. Parsley Johne. V. Garment dyeing in the United States today. Teichner Arthur. VI. Closing remarks of the chairman. Mooney W. J.), Amer. Dyestuff Reporter, 1956, **45**, № 5, P120—P133 (англ.)

Содержание заслушанных докладов (проблемы окраски и отделки, возникающие при стирке и хим. чистке одежды, рекомендации для обработки изделий из синтетич. волокон; оборудование, методы обработки, спец. условия работы предприятий, проводящих стирку и хим. чистку). Л. Беленький

6701. Общие методы получения важнейших текстильных вспомогательных средств. Хёйзер (Allgemeine Herstellungsverfahren der wichtigsten Textilhilfsmitteltypen. Heuser), Z. ges. Textilind, 1954, 56, № 23, 1445—1448 (нем.)

6702. Методы анализа упрочняющих окраску препаратов. Гуан (固色劑的分析·光), 染化, Жаньхуа, 1956, № 2, 69—70 (кит.)

Разработаны методы колич. анализа препаратов, упрочняющих окраску, китайского произ-ва, являющихся продуктами конденсации дициандиамида и CH_2O с содержанием CH_3COOH (в одном) и CH_3COOH и $Cu(CH_3COO)_2$ (в другом). А. Зоннтаг

6703 П. Метод упрочнения пряжи и ткани, состоящих в основном из волокна капока. Сакаянаги (カポック纖維を主體とした系, 織物の耐久處理法. 坂柳聰明). Японск. пат. 544, 29.01.55

Для повышения прочности и улучшения прядильных свойств волокна капока (К) обрабатывают эмульсией следующего состава (в вес. ч.): лаурилпиридинийхлорида 2, воды 55, лед. CH_3COOH 0,2, триметиламмонийхлорида 7, сирокисана 35,8. Сирокисан — сополимер, получаемый совместным гидролизом и конденсацией 900 молей метилгидродиенхлорсилана и 5 молей триметилхлорсилана. Разбавленную водой (1 : 100) эмульсию распыляют на волокна К. Потом проводят сушку и термич. обработку при 130° в течение 5 мин., обработанные волокна К смешивают с шерстью (80 : 20) и перерабатывают в пряжу, а затем в ткань. Последнюю вновь обрабатывают вышеуказанной эмульсией, разбавляемой 20—30-кратным кол-вом воды, высушивают и подвергают термич. обработке при 130° в течение 3—5 мин. Син Мен Хен

6704 П. Способ придания устойчивости к высокой температуре амилазе, применяемой в текстильной промышленности. Сато, Моримото, Сасаки (纖維用アミラーゼの熱安定性附與方法. 佐藤忠德·森本健子,佐々木崇), 鐘淵紡績株式會社, Канэгафути босэки кабусики кайся]. Японск. пат. 1347, 26.02.55

Добавка к применяемому для расшлихтовки р-ру амилазы солей Са повышает устойчивость амилазы к действию высокой т-ры. При этом образуется нерастворимое кальциевое мыло в результате взаимодействия Са с жировым в-вом волокна. При использовании для этой цели комплексной соли, получаемой при взаимодействии этилендиаминтетраацетата Na и $CaCl_2$ достигается в два раза большая устойчивость амилазы к высокой т-ре сравнительно с наблюдаемой при использовании обычных солей Са. Это позволяет проводить ускоренную расшлихтовку при высокой т-ре с миним. расходом амилазы. Син Мен Хен

6705 П. Способ отбелки негомогенной волокнистой массы (Bleichverfahren für nicht homogene Faserbreie) [A. B. I. Azienda Brevetti Industriali]. Пат. ФРГ 939725, 1.03.56

Массе предварительно придают однородность по величине составляющих ее частиц, удаляя минер. примеси, очень малые частицы, а также частицы жира, масел, чернил и т. п. и обрабатывают требующимся для беления кол-вом Cl_2 (I) в присутствии щелочей. Обработку проводят в 2 стадии, из которых 1-я имеет избирательный характер в отношении примесей и проходит в течение ограниченного времени (< 2 час.) при pH < 3, для чего прибавляют необходимое кол-во HCl; эту операцию иногда повторяют с меньшими кол-вами реагентов. Во 2-й стадии р-ция проходит самопроизвольно при pH 6,5—10 (добавка NaOH, CaO, или Na_2CO_3). Физ. и хим. гомогенизацию проводят механич. путем — рафинированием и промывкой от растворимых примесей. Для удаления жировых в-в к массе при гомогенизации прибавляют эмульгаторы. Пример. 100 *кг* хлопчатобумажного линтера слегка рафинируют и одновременно промывают до тех пор, пока промывная вода не будет чистой и величина нецеллюлозных частиц будет равной величине частиц, образующих обрабатываемую массу. В случае сильно загрязненного линтера прибавляют эмульгирующие в-ва. Затем массу спускают в сосуд, где сначала разбавляют до содержания твердых в-в 0,4%, а затем повышают ее конц-ию до 3—4% упариванием. К массе быстро прибавляют 6—9 *кг* I при одновременном размешивании, поддерживая добавкой HCl значение pH <2,5. По истечении 1 часа потребление I достигает 40—50%, причем практически I действует исключительно на примеси, напр., на остатки семенных коробочек хлопка, не затрагивая целлюлозы. Затем, по возможности, быстро прибавляют рассчитанное кол-во извести или другой щелочи для повышения pH до 6,5—8,5. Обычно требуется 8—11 *кг* CaO. При этом массу непрерывно размешивают и нагревают до т-ры ⩽49—50° до полного потребления I и получения чисто-белого цвета массы. Эта операция длится обычно 2—3 часа. Далее массу промывают и слегка подкисляют. О. Слакина

6706 П. Способ повышения качества нитей и тканей. Комата (系,布類の改質法·小俣菊治). Японск. пат. 8549, 24.11.55.

Для придания изделиям (И) из целлюлозных волокон вида льняных их обрабатывают конц. H_2SO_4. Для лучшего эффекта обработки сушкой при 100—110° снижают влажность И до 2%, проводя последующее охлаждение в помещении с регулируемой влажностью и т-рой. Затем И пропускают в течение 10 сек. через 63%-ный р-р H_2SO_4, промывают водой, обрабатывают 1%-ным р-ром NaOH, снова промывают водой и сушат. После такой обработки И приобретает вид льняного, повышенные прочность и сродство к красителям, несминаемость и малоусадочность. Син Мен Хен

6707 П. Метод придания целлюлозным волокнам способности окрашиваться кислотными красителями. Фудзимура (纖維素纖維の酸性染料染着性を改善する方法. 藤村敏一) [山梨, 大學長·Яманаси Дайгакутё]. Японск. пат. 540, 29.01.55

Изделия погружают в 10%-ный р-р H_2SO_4 на 30 мин. при т-ре ~ 20°, а затем обрабатывают 10%-ным р-ром капролактама в толуоле в течение 5 час. при 60°, промывают водой и сушат на воздухе. При крашении обработанного волокна р-ром, содержащим 0,1% красителя кислотного сине-черного, 0,2% Na_2SO_4 и 0,05% H_2SO_4, при модуле ванны 1 : 60, т-ре 100°, в течение

1 часа, получается темно-синяя окраска, устойчивая к действию горячей воды. Син Мен Хен

6708 П. Крашение природных, искусственных и синтетических волокон и пленок с помощью амино- и галоидосоединений. Ямада, Симия (反應性アミノ化合物と反應性ハロゲン化合物による天然，人造及び合成纖維或はそれ等の皮膜の染色方法．山田仁德，四宮知郎）. Японск. пат. 5582, 9.08.55

Для получения окраски пользуются, напр., первичными и вторичными аминосоединениями алифатич. и ароматич. рядов, алифатич. и ароматич. соединениями, имеющими иминогруппы, пиридином и его производными, а также ароматич. галоидосоединениями, имеющими в ядре в орто- и пара-положениях нитро- и сульфогруппы или ароматич. и алифатич. соединения с содержанием групп $-COX$, $-SO_2X$, $-CO-CH_2X$, $o-NO_2(C_6H_4)CH_2X$, где X — галоид. Пример: сначала погружают в р-р $^1/_{5000}$ моля солянокислой соли аминосоставляющего, в 20 *мл* воды — 1 *г* волокна, обрабатывают 10 мин. при 90°, затем нейтрализуют Na_2CO_3. Дальше добавляют $^1/_{5000}$ моля галоидосоединения и выдерживают 50 мин. при 90°, после чего обрабатывают р-ром мыла 10 мин. при 90°. Прочность окраски в баллах: к свету 5, к мыльной обработке 3. Син Мен Хен

6709 П. Способ крашения тканей с получением цветных эффектов. Ямагиси (折付注染に依る濃淡耕模橡物染色法．山岸勝藏）. Японск. пат. 5583, 9.08.55

Для получения тканей из целлюлозных волокон с цветными эффектами вырабатывают суровую ткань из отваренной и отбеленной основы и утка, окрашенного нерастворимым азокрасителем (нафтол AS и азоамин бордо). Суровую ткань отваривают в кипящем щел. р-ре для удаления шлихты и других примесей, промывают водой, пропитывают ализариновым маслом и смачивателем и сушат. Высушенную ткань плюсуют р-ром из 3 ч. нафтола ASOL, 1 ч. ализаринового масла, 1 ч. 16%-ного р-ра NaOH и 95 ч. горячей воды, после чего сушат. По нафтолированной ткани печатают краской, состоящей из 9 ч. основания азоамина бордо, 0,2 ч. $ZnCl_2$ и 90,8 ч. загустки, и затем обрабатывают азоамином оранжевым GR или другими азоаминами с последующей промывкой водой. Далее ткань обрабатывают 4—5%-ным р-ром $NaHSO_3$, промывают водой, пропускают через разб. р-р HCl, промывают водой и сушат. Син Мен Хен

6710 П. Способ получения тканей с цветными эффектами. Ямагиси (濃淡耕模樣顯出法．山岸勝藏）. Японск. пат. 5585, 9.08.55

Нити основы красят сернистым коричневым 3R. В качестве утка берут два вида пряжи: А и Б. Для получения А обычную пряжу погружают в р-р соли Mn, после чего пропускают через р-р NaOH, с последующим окислением на воздухе и промывкой. Б получают обработкой р-ром, содержащим в 100 ч. воды 15 ч. индигозоля 0, 2 ч. β-нафтола, 2 ч. NaOH, 15 ч. $NaNO_2$, оставляя краситель не проявленным. При изготовлении ткани уточные нити А и Б должны чередоваться. Полученную ткань печатают последовательно, нанося сначала состав из 5 ч. щавелевой к-ты и 95 ч. загустки, а затем состав из 10 ч. $Na_2S_2O_3$ и 90 ч. загустки. После печати ткань оставляют на некоторое время (20—30 мин.). Затем ее пропускают через р-р, состоящий из 5 ч. анилиновой соли, 1 ч. H_2SO_4 и 94 ч. воды, затем через р-р $K_2Cr_2O_7$ до полного окисления анилина, промывают водой и сушат. При такой последовательности обработки на участках, где нанесена первая печатная краска, основные нити остаются без изменения, а уточные нити А становятся белыми в то время, как уточные нити Б получают темно-синюю окраску под действием щавелевой к-ты. В результате этих р-ций, а также действия на соответствующие участки второй печатной краски и анилиновой соли на ткани получают различные цветные эффекты. Син Мен Хен

6711 П. Способ печатания тканей. Такэнага (織物捺染法．武長章夫），[福染興業株式會社．Фукусэн когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3990, 11.06.55

Применение нитроцеллюлозы при печатании пигментными красителями придает хрупкость наносимым пленкам. Этот недостаток устраняется при использовании печатной краски, состоящей из смеси следующих двух составов. Состав А (в *г*): пигменты 0,5, окись титана 2,0, метилированный метилолмеламин 50%-ный 1,5, триэтаноламин 0,2. Состав Б (в *г*): продукты сульфирования лауриновой кислоты 0,25, триэтаноламин 0,05, гексаметилентетрамин 0,05, эмульсия поливинилацетата 5,95. Печатают на печатной машине с применением кирзы и подкладки и сушат сначала теплым воздухом, а затем на сушильных барабанах. Син Мен Хен

6712 П. Способ обработки текстильных изделий синтетическими смолами с одновременным крашением. Мияи, Мацуура (染色を同時に行う樹脂加工法．宮井恭一，松浦多賀夫） [旭化成工業株式會社, Асахи касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3987, 11.06.55

Для приготовления применяемого продукта начальной конденсации смолы смесь 2,66 *кг* мочевины, 10 *л* формалина (40%-ного) и 0,4 *л* аммиака (28%-ного) нагревают 15 мин. при 70° и потом быстро охлаждают. pH р-ра 8,0. Для приготовления р-ра для крашения ткани берут 30 *л* р-ра приготовленной смолы, разб. водой в соотношении 1 : 3, 0,15 *кг* прямого красителя, 0,09 *кг* Na_2CO_3 и 0,015 *кг* эмульгатора 408. Для крашения пряжи пользуются аналогичным р-ром, но при разбавлении р-ра смолы водой в соотношении 1 : 8. В красильный р-р погружают 3 *кг* пряжи или ткани при т-ре ~20°, затем нагревают р-р до 90° и при этой т-ре красят 30 мин. При этом нужно не допускать попадания кислых в-в, ускоряющих конденсацию смолы и вызывающих образование нерастворимого осадка. Затем проводят отжим и сушку при 70—80° (для пряжи в течение 3 час., а для ткани 10—20 мин.). После сушки ткань обрабатывают 0,3%-ным р-ром NH_4Cl (pH 3,6), отжимают и проводят термич. обработку для пряжи 40 мин. при 105°, а для ткани 3 мин. при 150—160°. Далее проводят нейтр-цию р-ром, содержащим 0,5% мыла и 0,1% Na_2CO_3, промывку водой и сушку. Син Мен Хен

6713 П. Способ повышения прочности и водоупорности волокон. Танака (纖維の耐久防水處理法．田中博） [日清紡績株式會社, Ниссэй босэки кабусики кайся]. Японск. пат. 3999, 11.06.55

Обработка волокон алкилэтиленмочевиной RNHCO-N—(CH_2)—CH_2 (I) повышает их водоупорность при одновременном ослаблении и придании жесткости. Обработка волокон I с добавкой CH_3COONa или Na_2CO_3 с последующей сушкой при 80—130° приводит к повышению прочности и водоупорности волокон в результате полимеризации и фиксирования I. Пример. В дисперсию из 3 ч. октадецилэтиленмочевины (т. пл. 67—68°), 1 ч. кристаллич. CH_3COONa, 0,1 ч. препарата монотен, 0,01 ч. поливинилового спирта и 96 ч. воды погружают расшлихтованную хлопчатобумажную ткань при т-ре ~20°, отжимают и сушат при 80°, а затем 120° (30 мин.), промывают водой и снова сушат. Син Мен Хен

6714 П. Придание трикотажным изделиям водоупорности (Jersey imperméable) [Ets Pierany]. Франц. пат. 1106803, 27.07.55 [Bull. Inst. text. France, 1956, № 60, 146 (франц.)]

Изделия подвергают: каландрированию, пропитке

в течение 30 мин. при 40° в р-ре, содержащем горячую воду (85°), холодную воду и гидрофобирующее в-во, сушке, вытягиванию при 40° в течение 4 час. и повторному каландрированию. И. Фодиман

6715 П. Способ обработки шерсти. Макисима (羊毛纖維處理法. 牧島邦★) [田中毛糸紡績合資會社, Танака кэито босэки госи кайся]. Японск. пат. 7049, 30.09.55

В процессе обезжиривания и снижения способности и усадке шерсти ее экстрагируют органич. р-рителями (нефть, бензин, лигроин, уайт-спирит, сольвент-нафта, бзл. и др.), промывают и сушат. Затем проводят обработку, напр. р-ром SO_2Cl_2 в неактивном р-рителе, или спирт. р-ром едкой щелочи, или смесью р-ров гипохлорита и пермантаната. Пример. Шерсть помещают на 10 мин. в бензин (1 : 20—50), отжимают и на 10—20 мин. погружают в р-р, содержащий в 100 ч. бензина и 10—20 ч. этилового спирта 0,5—5 ч. КОН, отжимают и высушивают при 90—100°. В процессе обработки можно добавить в р-р 5—20% шерстяного жира для придания мягкости. В. Гужавин

6716 П. Способ отделки трикотажного полотна. Кимото (メリヤス生地の處理加工法. 木本變陽三) Японск. пат. 7946, 29.10.55

Для возможности использования трикотажного полотна в качестве мебельной ткани сначала наносят на его прикромочные участки эмульсию поливинилацетатной смолы или крахмал и сушат на воздухе. Это обеспечивает правильное закрепление кромок на цепях машины при последующем ширении, в процессе которого на полотно наносят при помощи ракли последовательно эмульсию винилацетатной смолы (для выравнивания поверхности) и состав, приготовляемый следующим образом. Готовят смолу А, содержащую (в вес. ч.): бутилакриловой к-ты 135, винилацетата 135, акриловой к-ты 5, персульфата калия 5, воды 250, пластификатора 5 и параллельно пасту из 5 ч. талька, 5 ч. каолина и 10 ч. воды. Смолу А и пасту смешивают и добавкой поливинилового спирта устанавливают нужную конц-ию и вязкость. Затем полотно сушат сначала при 65° и в конце при 130—140°. По окончании обработки срезают прикромочные участки полотна. Син Мен Хен

6717 П. Покрытия на текстильных материалах (Textile cot) [Dayton Rubber Co.]. Англ. пат. 730517, 25.05.55

Рукава для валиков прядильных машин имеют рабочую поверхность из маслостойкого вулканизированного синтетич. каучука (СК), смешанного с поливиниловым спиртом (ПС). В качестве СК применяют сополимеры бутадиена или изопрена с акрилонитрилом и полихлоропреном. Содержание ПС — 10—100 ч. на 100 ч. СК. Взамен ПС может быть применен гидролизованный частично или полностью поливинилацетат. Могут присутствовать также обычные наполнители, пластификаторы, липкие и вулканизирующие в-ва. О. Славина

См. также: Разделение волокон в смесках 6574, 6575. Отделка изделий из синтетич. волокон 6559. Сточные воды текстильного произ-ва 5137

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор *О. В. Матвеева*

6718. Кибернетика и кожевенная промышленность. Тюо (La cybernetique et les industries du cuir. Thuau Urbain J.), Rev. techn. inds cuir, 1957, 49, № 3, 45—46, 48, 50—51 (франц.)

Рассмотрено применение автоматики в хим. и кожевенной пром-сти и возможность дальнейшей автоматизации следующих процессов кожевенного произ-ва: а) консервирование кожсырья, дубление и крашение хромового опойка. По окончании пикелевания, дубления и нейтр-ции кожи выбрасываются из барабана в вагонетки и доставляются по назначению. Для крашения кожи проходят через автоматич. систему крашения и сушки. Н. Флепепер

6719. Кожевенная промышленность Японии. Ямагути (我が國の皮革工業. 山口壽男), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, 31, № 4, A43—A47 (японск.)

6720. К вопросу о наличии ретикулина в шкурах животных. Кюнцель (Über die Frage des Vorhandenseins von Retikulin in der tierischen Haut. Kritische Übersicht über neuere Literatur. Küntzel A.), Leder, 1957, 8, № 4, 73—80 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Критический обзор. Библ. 29 назв. Н. Ф.

6721. Состав эпидермиса. Боуз, Эллиотт (The composition of epidermis. Bowes J. H., Elliott R. G.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1957, 41, № 3, 87—93 (англ.)

Определение аминокислотного состава эпидермиса, выделенного из неповрежденной бычьей шкуры, показало, что по составу и свойствам эпидермис отличается от нормального кератина. Е. Лившиц

6722. Интенсификация обработки и консервирования шкур. Синицын К., Мясная индустрия СССР, 1957, № 4, 21—23

Описаны организационно-хозяйственные мероприятия, позволяющие упростить и улучшить качество обработки и консервирования шкур. Приведена схема установки. О. Матвеева

6723. Об экономике рыбкования свиных хромовых кож. Испирян Г. П., Широков Б. Г., Легкая пром-сть, 1957, № 8, 7—9

Для повышения качества свиных хромовых кож предложено рыбковать эти кожи в процессе произ-ва, чтобы использовать «рыбки» (Р) для верха обуви, а расширенные полы — для подкладки. Проверено влияние рыбкования на расход сырья и использование кож при раскрое. Рыбкование и раздельная обработка Р и пол дает экономию сырья, уменьшающуюся с увеличением развеса сырья с 5 до 7 *кг*. По сравнению с целыми кожами сортность Р возрастает, а сортность пол падает. В целом сортность кож повышается. Использование Р при раскрое возрастает примерно на 1,5%, а использование пол снижается на 5—6%. О. Матвеева

6724. Исследование условий золения. Часть 3. Влияние температуры. Лассерр (Etude des conditions du pelanage; influence de la température. III partie. Lasserre R.), Bull. Assoc. franç. chimistes inds cuir, 1956, 18, № 11-12, 243—247 (франц.)

Исследовано золение шкур в зольнике, содержащем 15 *г/л* CaO, 5 *г/л* Na_2S (I) при разных т-рах, а также вариант дозолки шкуры в чисто известковом зольнике. В голье нельзя было установить заметной разницы между действием зольника, содержащего известь и I, и действием чистого I по скорости обезволашивания, растворению стержня волоса с сохранением корней волоса в волосяной сумке и подготовленности к чистке лица (в обоих случаях ниже средней). Гистологич. исследование голья после обеззолки установило, что зольник, содержащий известь и I, обусловливает значительную разделенность волокон и волонец, но в меньшей степени, чем I. Повышение т-ры зольника способствует разволокненности и разрыхленности структуры голья. Дозолка в чисто известковом зольнике не оказывает заметного влияния на

структуру дермы и на потерю гольевого в-ва. Часть 2 см. РЖХим, 1957, 62571. М. Люксембург

6725. **Обработка голья серой. Матвеева Л. В.,** Легкая пром-сть, 1957, № 4, 36—37

Серная обработка голья применяется для получения кожи повышенной прочности, эластичности и мягкости. Голье пикелюют, затем обрабатывают р-ром тиосульфата. Получающаяся при разложении тиосульфата сера отлагается на волокнах. Рассмотрены условия обработки голья серой (I). Присутствие I в голье снижает т-ру сваривания дермы. Это указывает на ослабление межмолекулярного взаимодействия в структуре коллагена. I здесь действует подобно гидротропному в-ву. Гидротропное действие I проявляется также в увеличении способности структурных элементов голья к склеиванию. I не является дубящим в-вом; можно допустить, что I адсорбируется на элементах структуры дермы и ослабляет связи между ними, оказывая диспергирующее действие. Р. Колчина

6726. **Потери таннидов при разварке экстракта в зависимости от букета дубителей. Метелкин А. И.,** Научно-исследоват. тр. Центр. н.-и. ин-та кож.-обувн. пром-ти, 1956, сб. 26, 41—49

Потери таннидов определяли как разность между взятым кол-вом таннидов в твердых экстрактах и кол-вом таннидов, обнаруженных путем анализа в разваренных соках. Изучены дубовый и еловый экстракты, синтан АН и дубитель ПЛ. Измельченные и смешанные в соотношениях, предусмотренных принятыми букетами, экстракты разваривали на водяной бане в стеклянной колбе с воздушным обратным холодильником в течение трех часов. Сока выдерживали в термостате в течение суток. Исходные экстракты и приготовленные из них дубильные р-ры анализировали по ВЕМ и по методу Вильсона-Керна. При совместной разварке растительных экстрактов с синтаном АН наблюдаются потери таннидов, определенных по методу Вильсона-Керна. Эти потери больше при разварке экстракта дуба и меньше при разварке елового экстракта. Потери таннидов, определенных по ВЕМ, имеются только при разварке дубового экстракта и отсутствуют при разварке елового. При совместной разварке дубового экстракта, синтана АН и дубителя ПЛ потери таннидов по ВЕМ значительно сокращаются. Р. Колчина

6727. **Дубление кож для приводных ремней. Дзежа** (O garbowaniu skór na pasy pędne. Dzieża Remigiusz), Przegl. skórzany, 1956, **11**, № 12, Biul. Inst. przemysłu skorzanego, 17—20 (польск.)

Важными показателями кожи для приводных ремней являются предел прочности при растяжении и удлинение. Первому требованию в наибольшей мере отвечают кожи хромовые чанового дубления с содержанием $Cr_2O_3 \leqslant 2,5\%$. Однако кожа хромового дубления имеет повышенную тягучесть. Устранение этого недостатка достигается обработкой голья до пикелевания р-ром $Na_2S_2O_3$ и последующим дублением хромовыми квасцами при pH 3,9. Повышение физ.-мех. свойств хромовых кож обусловлено эффектом «сшивания» боковых цепей коллагена остатками политионовых к-т, причем карбоксильные группы остаются свободными. Приводится опытная методика политионово-хромового дубления, варианты жирования кожи и данные ее физ.-мех. испытаний и хим. анализа. М. Люксембург

6728. **Достижения в области альдегидного дубления. Селигсбергер, Садлир** (New developments in tanning with aldehydes. Seligsberger L., Sadlier C.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1957, **52**, № 1, 2—14. Discuss., 14—16 (англ.)

Исследовалось дубящее действие алифатич. диальдегидов с неразветвленной цепью атомов C. Полученные кожи испытывали на т-ру сваривания, pH, наличие альдегида и удлинение при разрыве. Глиоксаль обладает наилучшими дубящими свойствами, которые близки к дубящим свойствам CH_2O. Оптимальное значение pH для дубления обоими альдегидами 9—10. При одинаковой прочности на продавливание кожа, продубленная в присутствии NaOH и Na_2SO_4, в два раза тоньше кожи, продубленной в 2 н. Na_2CO_3. Пикелевание при дублении CH_2O и глиоксалем повышает прочность на продавливание более чем на 20%. Оба альдегида дают прочную и мягкую кожу с гладким лицом. Формилуксусный и янтарный альдегиды оказывают лучшее дубящее действие при pH 3,5—4,5. Кожа, выдубленная янтарным альдегидом, отличается особенно гладким лицевым слоем и по полноте превосходит любую другую кожу альдегидного дубления. Глутаровый альдегид проявляет хорошие дубящие свойства в широком интервале pH. При pH 10 и выше глутаровый альдегид дает кожу с т-рой сваривания 84°. Н. Флепепер

6729. **Изучение механизма образования жирового налета. I. Миттон, Панкхерст** (A study of the mechanism of fatty spue formation. I. Mitton R. G., Pankhurst K. G. A.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1957, **41**, № 4, 128—155 (англ.)

Налет образуется вследствие миграции жира в толще кожи, причем на лицевом слое происходит кристаллизация жиров благодаря меньшей кислотности и более низкому содержанию солей хрома. Условия миграции различны для отдельных компонентов жира: налет жирных к-т образуется при низких т-рах ($< 20°$) и при высокой относительной влажности, он исчезает при повышении т-ры и низкой влажности; налет триглицеридов образуется при высокой т-ре ($\sim 40°$) и низкой влажности, но может медленно исчезать при высокой влажности. Образование налета зависит от следующих факторов: 1) природы жирующих в-в; 2) вида дубления: на кожах хромового дубления жировой налет образуется легче, чем на кожах растительного дубления; 3) условий проведения нейтр-ции: при повышении в конце нейтр-ции pH до 8, образование налета значительно уменьшалось; 4) кол-ва применяемой протравы: налет увеличивался в результате применения больших кол-в протравы; 5) кол-ва применяемого красителя: с увеличением кол-ва красителя наблюдалось большее образование налета; 6) от условий хранения (т-ра, влажность). Н. Флепепер

6730. **Действие глюкозы на кожу хром-растительного дубления при наполнении. Щукина Н. Г., Шестакова И. С.,** Научн. тр. Моск. технол. ин-та, легкой пром-сти, 1957, сб. 8, 12—17

Наполнение кожи смесью глюкозы (I) и $MgSO_4$ приводит к снижению усадки и повышению термостойкости кожи. Изучено влияние наполнения I на свойства кожи. С увеличением кол-ва I уменьшается коэф. дубности вследствие повышения агрегативной устойчивости таннидов, находящихся в коже, под действием I. С увеличением кол-ва I в коже наблюдается рост содержания аминного азота и повышение т-ры сваривания. Эти показатели характеризуют изменения тонкой структуры кожи при наполнении. Наблюдается также изменение микроструктуры кожи, которое сопровождается распрямлением волокон и повышением пластич. свойств кожи. Р. Колчина

6731. **Определение адгезии отделочной покрывной пленки к коже для верха обуви. Эймос, Томпсон** (Adhesion of finish to upper leather. Amos G. L., Thompson G. W. H.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1957, **41**, № 1. 23—32 (англ.)

Опыты проводят на кожах с водн. покрывными

красками. Образцы для испытания вырезают из кожи в виде полосок размером 25,4 × 50,8 *мм*, начиная от хребтовой линии перпендикулярно к ней. Из полученной полоски вырезают два образца размером 9,5 × 50,8 *мм*. На лицевую поверхность половины полоски, обращенной к полé, наносят тонкий слой клея (напр., ту же смесь, которая нанесена на кожу в качестве покрытия или мездровый клей). Этим же клеем тонко намазывают поверхность предметного стекла. Обе полоски концами, намазанными клеем, накладывают на клеевую поверхность предметного стекла поперек его на некотором расстоянии друг от друга, слегка прижимают и накрывают другим предметным стеклом, на которое помещают груз по 500 *г* на каждую полоску и оставляют на 15 мин. После этого стекло с наклеенными полосками кожи помещают для кондиционирования в атмосферу с относительной влажностью воздуха 65% при т-ре 25°. В свободные концы полосок кожи вставляют медные S-образные крючки. Стекла с наклеенными полосками кожи подвешивают в горизонтальном положении. На крючок навешивают кольцевые грузы, постепенно повышая нагрузку по 25 *г*, а к концу определения по 5 *г* до отрыва полоски кожи от стекла. При этом покрытие остается на стекле. Метод дает хорошо воспроизводимые результаты. Адгезия пленки зависит от топографич. участка кожи, типа связующего в краске, степени шлифовки поверхности кожи, природы красителя, степени додубливания при комбинированном дублении, кол-ва аммиака в нижних слоях, покрытия, содержания казеина в краске.

И. Этинтоф

6732. Метод определения небольших количеств хрома дифенилкарбазидом. Девасси (Note on the estimation of small quantities of chromium by diphenyl carbazide. Devassy T. J.), Bull. Centr. Leather Res. Inst., 1957, 3, № 6, 252 (англ.)

1,0 *мл* 2,5% р-ра основного сульфата хрома наносят на фильтровальную бумагу, которую высушивают и озоляют в платиновом тигле. Золу сплавляют со смесью равных частей Na_2CO_3 и $NaClO_3$ (0,05 *г* каждого). После остывания массу растворяют в миним. кол-ве 2 н. H_2SO_4. Затем добавляют еще 5 *мл* 2 н. H_2SO_4, 2 *мл* 0,2%-ного спиртового р-ра дифенилкарбазида, перемешивают и разбавляют до 50 *мл*. Полученный р-р колориметрируют. Кол-во хрома определяют по стандартной кривой. Метод дает очень точные и воспроизводимые результаты. С. Бреслер

6733. Расход патоки при наполнении жестких кож. Бланшей Ф. Б., Легкая пром-сть, 1957, № 8, 17—18

Нормы расхода патоки и других сахаросодержащих материалов для наполнения подошвенных кож не учитывают содержание в них сахаристых в-в (СВ). Предложен метод определения СВ в патоке, основанный на окислении их $Na_2Cr_2O_7$ в присутствии H_2SO_4. Зная процентное содержание СВ (в пересчете на глюкозу), можно рассчитывать расход глюкозы для наполнения кожи в соответствии с нормами. При этом кол-во патоки будет меняться в зависимости от содержания в ней СВ. О. Матвеева

6734. Методы определения степени измельчения гольевого порошка. Курт (Methoden zur Bestimmung des Zerkleinerungsgrades von Hautpulver. Kurth H.-J.), Leder, 1957, 8, № 3, 49—56 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Определения проводят: 1) осаждением в жидкости, 2) просеиванием, 3) измерением поверхности по методу BET, 4) измерением воздухопроницаемости (В). Первые два метода оказались непригодными из-за специфич. свойств гольевого порошка (ГП). Третий метод требует очень громоздкой и дорогостоящей аппаратуры и большой затраты времени. Наиболее простым и одновременно очень чувствительным оказался четвертый метод. Известно, что при определенной пористости В зависит от тонкости помола. Для измерения В препаратов ГП сконструирован спец. прибор. Исследованы 4 типа ГП. Хромированный ГП, предназначаемый для анализов по методу фильтрования, должен иметь В 32—40. Н. Флепенер

6735. Современные проблемы облагораживания меховой овчины. Бруггер (A juh- és bárányszőrme nemesítés indőszerű kérdései. Brugger Frigyes), Bőr- és cipőtechnika, 1957, 7, № 1, 8—9 (венг.)

Обзор. Библ. 4 назв. Г. Ю.

6736. Крашение меха кислотными красителями. Тюммель (Colouring of furs with acid dyes. Thuemmel Holger), Text. J. Australia, 1956, 31, № 10, 1236, 1238—1239 (англ.)

При всех видах крашения особенное значение имеет степень очистки шкур от грязи и жира. Приведен рецепт состава для мойки шкур и методика проведения мойки. Описана методика подцвечивания меха кислотными красителями после алюминиевого дубления. Приводится перечень рекомендованных для этой цели красителей. Подцвеченные шкуры по прочности окраски уступают окрашенным, поэтому возможности их применения ограничены. Остевые волосы при подцвечивании не закрашиваются. В случае крашения при высокой т-ре рекомендуется хромовое дубление. Шкуры алюминиевого дубления нужно додубливать солями хрома. Приведена рецептура и методика такого додубливания. Перечислены красители, применяющиеся для получения меха ярких цветов. Е. Лившиц

6737. Влияние некоторых органических кислот на растворы основных сульфатов циркония. Порт (Influence de quelques acides organiques sur les solutions de sulfates basiques de zirconium. Étude d'électromigration. Portes Pierre), Bull. Assoc. franc. chimistes inds cuir, 1956, 18, № 4, 71—8[illegible] (франц.)

Для исследования применяли препарат ZT 45, содержащий основной сульфат циркония и сульфат натрия. Приведены кривые нейтр-ции 10%-ным водн. р-ром $NaHCO_3$ водн. р-ров, содержащих 2,5% ZrO_2 и Na_2SO_4 с добавлением увеличивающихся кол-в уксусной (I), молочной (II) и муравьиной к-т; pH точки флокуляции повышается лишь с увеличением конц. I и II. Соли I и II действуют аналогично. Добавление I или II ослабляет необратимую р-цию сульфата циркония и коллагена, что дает возможность более равномерного и быстрого дубления при pH 5. К-ты, дающие устойчивые комплексы с цирконием, ослабляют его дубящие свойства. При прибавлении I и II между pH 2 и 7 цирконий находится в комплексном анионе. Н. Флепенер

6738. Замена гольевого порошка при определении таннидов сорбентом из синтетического полиамида капрон. Френкель П. Я., Михайлов А. [illegible] Научно-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-т, кож.-обувн. пром-сти, 1956, сб. 26, 26—41

Полиамиды, получаемые переосаждением и частичным гидролизом смолы капрон в форме высокодисперсных порошков, могут быть применены в качестве сорбентов при колич. определении таннидов и их заменителей. Описан метод получения стандартных препаратов порошкообразного сорбента. Особенность метода — непосредственное осаждение тонкодисперсных высокосорбирующих порошков (не требующих размола) и обогащение препаратов при частичном гидролизе свободными аминогруппами. Сорбция таннидов и других дубящих соединений ароматич. ряда протекает очень интенсивно (10—30 мин.). Резуль-

ты отличаются воспроизводимостью. Дана методика определения таннидов с применением полиамидного сорбента в дубильных экстрактах и соках.
П. Френкель

6739. **Новый метод количественной характеристики свойств растительных и синтетических дубителей.** Бреслер С. М., Михайлов А. Н., Научно-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-т кож.-обувн. пром-сти, 1956, сб. 26, 20—25

Описан прибор и методика определения поглощения дубителя (Д) гольевым порошком (ГП). Поглощение Д рассчитывается по разности сухих остатков начального и отработанного р-ров. При построении графика поглощения по оси абсцисс откладывается Γ — суммарное кол-во Д, поглощенное ГП из всех порций р-ра Д, пропущенных через него. По оси ординат откладывается $\Gamma/\Delta\Gamma$, $\Delta\Gamma$ — прирост поглощения в результате пропускания одной порции р-ра. Поглощение Д выражено прямыми линиями, положение которых является характерным для каждого вида дубителя. Тангенс угла наклона прямой может служить колич. характеристикой способности Д к поглощению ГП. Значения тангенсов углов для экстрактов: квебрахо 5,4, древесины дуба 6,6, ивы (сульфитированной) 7,2, синтана ПЛ 27,5, синтана СПС 40,0, сульфитно-спиртовой барды 38,5. Предложенную методику можно использовать и для определения формирующей способности Д. ГП, через который был пропущен исследуемый Д, извлекают из аппарата и высушивают. Площадь его продольного сечения вычисляется в процентах к площади продольного сечения такого же кол-ва высушенного ГП, через который вместо Д была пропущена вода.
С. Бреслер

6740. **Применение ионитов в дубильно-экстрактовом производстве.** Карпман М. И., Легкая пром-сть, 1957, № 8, 37—38

Исследовано применение ионитов $КУ_1$ и $КУ_2$ для фильтрования диффузионных еловых и ивовых соков. Исходные показатели ивового сока: pH 4,4, зольность 1,529 *г/л*, CaO 0,439 *г/л*, MgO 0,070 *г/л*. После фильтрования через Na-катионит тот же сок имел: pH 4,3, зольность 2,128 *г/л*, CaO 0,098 *г/л* и MgO 0,046 *г/л*. Для еловых соков получены аналогичные результаты. При пропускании сока последовательно через H-катионит и Na-катионит снижается не только содержание CaO и MgO, но и зольность. Рекомендуется применять ионит $КУ_2$, емкость которого в 3,5 раза больше емкости ионита $КУ_1$. Составлена примерная схема ионитового цеха дубильно-экстрактового з-да и рассчитана потребность в ионите $КУ_2$.
О. Матвеева

6741. **Количественные характеристики растительных дубильных соков.** Бертон (Die zahlenmäßige Bewertung der Eigenschaften von pflanzlichen Gerbbrühen. Burton D.), Leder, 1954, 5, № 11, 261—265 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

6742. **Дубильное производство в Болгарии и перспективы его развития.** Стоянов (Дъбилната ни промишленост и перспективите за нейното развитие. Стоянов Васил), Природа (Бълг.), 1957, 6, № 2, 3—7 (болг.)

6743. **О хранении и выщелачивании скумпии (изменчивость таннидов сумаховых).** Ваго Рети, Маловец, Варга (A cserszömörce tárolási és kilúgozási problémáiról (a szömörce tanninjának változékonysága). Vágó György, Réti János, Malovecz István, Varga Lászlóné), Bőr — és cipőtechnika, 1957, 7, № 1, 1—3 (венг.)

Содержание таннидов (Т) в древесине исследованного куста скумпии *Rhus cotinus* (возраста 50 лет) было выше, чем в молодых побегах и в коре. Т древесины окрашивает гольевой порошок в желтый цвет (Т коры в коричнево-серый), не дает осадка с CH_2O (Т коры — обильный осадок), с $FeCl_3$ дает синее окрашивание (Т коры — зеленое). Т сумаховых менее стабилен, чем Т китайских орешков. Т листьев *Rh. cotinus* и *coriaria* содержит пирогаллол, кол-во которого увеличивается при хранении и нагревании. При разложении Т, кроме того, образуется нерастворимый в воде и спирте осадок гуминового характера. При хранении листьев скумпии в течение двух недель при 90° содержание Т падает. Некоторое повышение стабильности наблюдается при добавке к листьям во время выщелачивания 2% (от сухих в-в) нафталинсульфокислоты или синтанола (одновременно понижается выход). Максим. выход Т получается при т-рах выщелачивания 70—100°, с повышением т-ры растет кол-во нерастворимого осадка.
Г. Юдкович

6744. **Получение *n, n'*-диоксидифенилсульфона из *n, n'*-дихлордифенилсульфона.** Макаров-Землянский Я. Я., Научн. тр. Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, 1957, сб. 8, 315—319

Сульфоны применяют для синтеза искусств. дубителей. Разработан способ получения *n, n'*-диоксидифенилсульфона (I) из хлорбензола на основе доступных и дешевых продуктов дегидрирования нафтеновых нефтей вместо обычного способа получения I из дефицитного кристаллич. фенола. Схема получения: хлорбензол → *n*-хлорсульфохлорид (выход 81,7%) → → *n, n'*-дихлордифенилсульфон (II) → *n, n'*-диаминодифенилсульфон (III) → I (выход 88%). При гидролизе III разб. серной к-той при 200° был получен I с выходом ~ 100%. По описанному методу I получают без применения твердого NaOH. При сплавлении II с твердым NaOH, атомы Cl частично замещаются OH-группами. Установлено, что SO_2-группа и сульфогруппа в орто-положении в II не активируют подвижность атомов Cl. Для замены обоих атомов Cl в II на NH_2-группы применена обработка II аммиаком с добавкой медного купороса и медного порошка в автоклаве при 150° в течение 5 час. с перемешиванием.
П. Френкель

6745. **Амфотерные дубители.** Диошади, Тот (Az amfoter cserzőanyagok. Diósady Pál, Tóth Béla), Bőr-és cipőtechn., 1956, 6, № 5, 107—109 (венг.)

Описано получение синтетич. дубителей из анилина, формальдегида и многоатомных фенолов. Получаются нерастворимые смолы, которые при обработке достаточным кол-вом HCl становятся полностью растворимыми в воде. Хлоргидрат α-нафтиламина реагирует быстрее ароматич. и алифатич. аминов. Р-ция проходит также с NH_4Cl, но получаются в-ва с низким мол. весом и более высоким pH, чем у продуктов конденсации с ароматич. аминами. Из альдегидов наиболее выгоден CH_2O. Можно обрабатывать аналогичным образом (конденсация) растительные дубители. Опыты дубления показали удовлетворительное качество полученных кож.
Г. Юдкович

Начало см. РЖХим., 1957, 59665

6746. **Метод контроля реакции конденсации в производстве фенольных синтетических дубителей.** Топоровская Х. С., Лакриц Б. Я., Научно-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-т кож.-обувн. пром-сти, 1956, сб. 26, 12—20

Метод заключается в определении свободного пирокатехина (I) в пирокатехинформальдегидной смоле. I определяют окислением его водн. р-ром $FeCl_3$ до *о*-бензохинона с последующим извлечением хинона из водн. р-ра хлороформом и восстановлением хинона до I йодистым водородом. Содержание I определяется йодометрически по кол-ву выделившегося йода. Перед определением получают водн. р-р I путем многократной отмывки смолы дистил. водой при 65—70°. Испытуемая смола не должна содержать свободного

CH_2O (качеств. р-ция с $AgNO_3$). Предлагаемый метод отличается достаточной чувствительностью. Показана зависимость степени чувствительности от дозировки CH_2O, т-ры и продолжительности р-ции конденсации.
П. Френкель

6747. Изучение дубящих свойств модифицированных отработанных сульфитных щелоков. Матхур, Барат, Дас (Studies on the tanning characteristics of modified waste sulphite liquors. Mathur K. B., Barat S. K., Das B. M.), Bull. Centr. Leather Res. Inst., 1956, 3, № 1, 23—34 (англ.)

Описаны способ получения и дубящие свойства модифицированного лигносульфоната, представляющего собой растворимый продукт конденсации резорцина с лигносульфонатом натрия. Конденсация проводилась при 100—140° с кислотным катализатором в течение 3—4 час. с обратным холодильником. Выход продукта конденсации ~100% (по лигнину). Модифицированный резорцинлигносульфонат натрия обладает хорошими дубящими свойствами. Показано влияние условий конденсации, pH и конц-ии дубильных р-ров на дубящие свойства синтана. Оптимальные пределы т-ры конденсации 120—140°. При т-ре конденсации 130° достигается максим. степень дубности кожи. Максим. т-ра сваривания готовой кожи (72°) достигается при дублении продуктом конденсации, полученным при 135°. Оптимальные значения pH дубильных р-ров: для проникновения синтана в голье 6, для связывания дубящих 2,5.
П. Френкель

6748. Определение сульфитцеллюлозного экстракта в синтанах. Балф (Estimation of sulphite-cellulose extract in syntans. Balfe M. P.), J. Soc. Leather Trades'Chemists, 1957, 41, № 4, 118—119 (англ.)

Цинхонидиновый метод определения сульфитцеллюлозного экстракта в присутствии синтанов не дает удовлетворительных результатов. Более верный расчет содержания сульфитцеллюлозного экстракта в синтанах может быть сделан по определению метоксильных групп, если принять, что содержание этих групп составляет $^1/_7$ часть сухого в-ва сульфитцеллюлозного экстракта.
П. Френкель

6749. К пересмотру стандарта на костный клей. Мехтиева Т. Н., Архангельская В. А., Деревообрабат. пром-сть, 1957, № 6, 15

Приведены некоторые критич. замечания по проекту нового ГОСТ'а на костный клей.
О. Матвеева

6750. Второстепенные факторы, влияющие на растворимость казеина. Хиггинс (Secondary factors in the solubility of casein. Higgins H. G.), Austral. J. Appl. Sci., 1956, 7, № 4, 379—382 (англ.)

На растворимость казеинового препарата влияет диэлектрич. постоянная, pH и т-ра р-рителя, а также конц-ия белка, условия получения и последующей обработки казеинового препарата, не вызывающие глубоких хим. изменений казеина. Приведена таблица зависимости растворимости от условий щел. обработки казеина. Отмечена связь растворимости обработанного щелочью казеина с его микроструктурой.
Е. Лившиц

6751. Значение эмульсий сополимеров поливинилацетата в производстве искусственных кож. Турзо (Kopolimer és polivinilacetát emulziók rostműbőripari jelentősége. Thurzó György), Bőr-és cipőtechn., 1957, 7, № 1, 4—6 (венг.)

При увеличении содержания винилхлорида (I) в сополимере прочность искусств. кожи (ИК) уменьшается. Применялись соотношения I и винилацетата (II) 30 : 70, 50 : 50, 70 : 30. При составе латекса 30% I и 70% II оптимальной является добавка 25—35% мягчителя DBF (мягкость ИК сравнима с мягкостью ИК на латексе игетекс S_3). Работа велась с колагеновыми волокнами хромового дубления (2%-ная суспензия) и эмульсией латекса конц-ии 5—10% при pH 8; латекса добавлено из расчета 25% от сухого веса ИК, при необходимости производилась коагуляция латекса 2%-ным р-ром $Al_2(SO_4)_3$. При работе с химически модифицированным волокном растительного дубления оптимальными были соотношения I : II = 40 : 60, 50% DBF, однако для ремонта подошв подходит ИК на латексе с соотношением I : II = 30 : 70, 35% DBF.
Г. Юдкович

6752 Д. О дубящих веществах коры мангрове. Зависимость между дубящими и красящими веществами и влияние синтетических дубителей на дубящие вещества коры мангрове. Ваксман (Über den Gerbstoff der Mangrovenrinde. Die Beziehungen zwischen Gerbstoff und Farbstoff und der Einfluß synthetischer Gerbstoffe auf den Gerbstoff der Mangrovenrindé. Wachsmann Hubert. Diss. Dokt. Naturwiss. Techn. Hochsch. Stuttgart, 1957, 76 S., ill.) (нем.)

6753 С. Кожа для верха обуви растительного дубления. (Specification for russet leather. U. D. C. 675. 3, 685.312.4 (0830.75) (54) Инд. стандарт I S № 622: 1956

6754 С. Кожа из овчины для газовых счетчиков (E. I. sheep skin leather for gas meter diaphragms). Англ. стандарт B. S. № 2797, 1956

6755 П. Способ производства пергамента. Пектор, Гула (Způsob výroby bubnových pergamenů. Pektor Vladimír, Hůla Lumir). Чехосл. пат. 83915, 1.05.55

Вместо телячьих и козьих шкур используют шкуры свиней, которые после предварительного удаления извести натягивают на деревянную раму в мокром состоянии, намазывают растворимым стеклом с обеих сторон, высушивают и разглаживают под давлением при нагревании с лицевой стороны. Пример. Свиное голье толщиной 1 *мм* обрабатывают 15 мин. в барабане смесью воды (38°, 400%) и 60%-ной молочной к-ты (1% по отношению к весу голья); кожу охлаждают водой до 20°, в мокром состоянии натягивают на деревянную раму, с двух сторон втирают в нее растворимое стекло (36° Bé), сушат при 25° и разглаживают под давл. 150 *ат* при 50°. Полученный таким образом пергамент превосходит по своим качествам пергамент из козьей и телячьей кожи.
Б. Адамец

См. также: Строение и св-ва белков 4046; 1531Бх. Взаимодействие основных хлоридов хрома с коллагеном 4047. Изучение таннидов мимозы 4820. Заменители кожи 6545, 6797. Сточные воды мехового произ-ва 5138

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, Ю. С. Липатов*

6756. IX Международная конференция по проблемам химии и физики высокомолекулярных соединений. Порейко (IX Międzynarodowa konferencja dotycząca problemów chemii i fizyki związków wielkocząsteczkowych. Poreyko S.), Przem. chem., 1957, 13, № 5, 297—298 (польск.)

6757. **Девятая конференция по высокомолекулярным соединениям (полимерам).** Козлов П. В., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 3, 380—381; Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 2, 243—246

6758. **Макромолекулярные вещества и ядерные излучения. I.** Михалку, Константинеску (Substanţele macromoleculare şi radiaţiile nucleare (I). Mihalcu M., Constantinescu O.), Ind. uşoara, 1957, 4, № 5, 212-214 (рум.; рез. русск., нем.) Обзор. Библ. 21 назв.

6759. **К вопросу систематизации в области макромолекулярных продуктов. Сообщение III. Тепловая стабильность — критерий систематизации.** Костеску (Contribuţii la sistematizarea domeniului produsilor macromoleculari. Nota III. Stabilitatea termică drept criteriu de sistematizare. Costescu Dan Const C.), Rev. chim.. 1957, 8, № 4, 261—264 (рум.; рез. русск., нем.)

Рассматривается возможность систематизации макромолекулярных продуктов путем определения связи, существующей между структурой и свойствами. Предлагается систематизация на основе энергии связи, причем для образования стабильных полимеров низший предел определяется в 50 *ккал* на 1 *связь*.

Резюме автора

6760. **Превращение фибриногена в фибрин. XXI. Структура полимера и термодинамические взаимодействия в щелочных свертывающихся системах, ингибированных гексаметиленгликолем.** Касасса, Биллик (The conversion of fibrinogen to fibrin. XXI. Polymer structure and thermodynamic interactions in alkaline clotting systems inhibited by hexamethylene glycol. Casassa Edward F., Billick Irwin H.) J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 6, 1376—1382 (англ).

Растворы частично полимеризованного фибриногена (Ф) в NaCl-глициновом буфере pH 9,5 и ионной силы 0,45, с добавкой 0,5 *M* гексаметиленгликоля для предотвращения образования фибринового геля, исследовались в ультрацентрифуге и методом рассеяния света. Из данных по седиментации следует, что при начальной конц-ии Ф 4 *г/л* за 12 час. при 25° под действием тромбина, содержащегося в конц-ии 1 *ед/мл*, полимеризуется ~ 80% Ф. При учете термодинамич. неидеальности р-ров угловое распределение интенсивности света совпадает с теоретически предсказанным для системы цилиндрич. стержней с длиной $L \sim 5000$ А и M/L (M — масса), в 2,3 раза превосходящим M/L для Ф — мономера, который также предполагается стержневидным. Термодинамич. взаимодействия между компонентами р-ра оценивались по изменению концентрационной зависимости рассеянной интенсивности от угла рассеяния Θ. Взаимодействие между полимерными молекулами представляет собой отталкивание; эффективное взаимодействие полимерных молекул с мономерными носит характер притяжения. Часть XX см. РЖХим, 1957, 71839.

С. Френкель

6761. **Исследование структурных изменений натрийбутадиенового каучука в процессе термического окисления методом инфракрасной спектроскопии.** Салимов М. А., Постовская А. Ф., Кузьминский А. С., Татевский В. М., Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 1, 164—169

Путем изучения ИК-спектров термически окисленного натрийбутадиенового каучука при 140° (окисление 60 мин.) было установлено, что в процессе окисления в нем образуются кислородсодержащие группы: гидроперекиси, спирты, сложные и простые эфиры, альдегиды, кетоны и к-ты. При окислении через 20 мин. появляется полоса поглощения групп —OOH и —OH у 3380 $см^{-1}$, интенсивность которой возрастает со временем окисления, а максимум поглощения смещается к 3450 $см^{-1}$ (через 60 мин.); интенсивность полосы поглощения карбонильных групп C=O у 1700 $см^{-1}$ увеличивается, и в области 1000—1400 $см^{-1}$ появляются полосы поглощения групп R_1—C(=O)—OR у 1240 $см^{-1}$ и R_1—O—R (простых эфиров) у 1165 $см^{-1}$. Установлено, что вновь возникающие полосы поглощения у 810 и 880 $см^{-1}$ принадлежат не перекисям, как предполагалось ранее, а олефинам, имеющим строение 1,1,2-триалкилэтилена $R_1R_2C = CHR_3$ и 1,1-диалкилэтилена $R_1R_2C = CH_2$. В процессе окисления интенсивность полос поглощения двойных связей C=C 1,2 (910 и 992 $см^{-1}$), 1,4-*транс* (965 $см^{-1}$) и 1,4-*цис* (680 $см^{-1}$) значительно уменьшается; аналогичное уменьшение интенсивностей наблюдается у полос поглощения двойных связей C=C у 1640 $см^{-1}$ и валентных колебаний C—H двойных связей у 2979, 3019 и 3080 $см^{-1}$; уменьшение интенсивности полос поглощения метиленовых групп —CH у 720, 2856 и 2929 $см^{-1}$ свидетельствует о том, что атомы O помимо двойной связи присоединяются и к атомам C, расположенным в α-положении к двойной связи. Увеличение интенсивности полосы поглощения 3400 $см^{-1}$ связано с образованием не гидроперекисных, а гидроксильных групп, что подтверждается данными йодометрич. метода.

Е. Покровский

6762. **Энтропия смешения разбавленных растворов полимеров.** Эмери (Entropy of mixing of dilute polymer solutions. Emery Alden H., Jr), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 1254—1258 (англ.)

Вычислена энтропия смешения разб. р-ров полимеров с использованием модели Флори (Flory P. J., J. Chem. Phys., 1945, 13, 453) и иного статистич. метода расчета. Для парц. мол. энтропии р-рителя $\Delta \bar{S}_1$ получено ур-ние $\Delta \bar{S}_1/R = 4v_2^2/xv^1 + (v^1/8xg) ln \times (1 + 8gv_2/v^1)$. Здесь v_2 — объемная доля полимера в р-ре, x — число сегментов в полимерной молекуле, v^1 — доля объема полимерной молекулы в р-ре, занятая полимером ($v^1 = 2,5/100\ \varrho[\eta]$, где ϱ — плотность сухого полимера, $[\eta]$ — характеристич. вязкость), g — отношение статистич. усредненных чисел внутренней конфигурации молекул с одним перекрыванием другими молекулами и без перекрываний. При малых v_2 полученное ур-ние переходит в ур-ние Флори (цитир. работа), справедливое при бесконечно малых конц-иях. Получено выражение для осмотич. давления π, не содержащее произвольных параметров: $\pi/c = (RT/100\ M)\ [0,04\ c/v' + (\varrho v'/0,08\ gc) \ln(1 + 0,08\ gc/\varrho v')]$ (c — конц-ия полимера в *г* на 100 *мл*, M — мол. вес. полимера). Это ур-ние удовлетворительно согласуется с литературными данными по конц-ии зависимости π р-ров полистирола в толуоле и полиизобутилена в циклогексане.

О. Птицын

6763. **Рассеяние света и вязкость полиметилметакрилата в гептане.** Цзянь Жэнь-юань, Ши Лян-хэ (Lichtstreuung und Viscosität von Polycetylmethacrylat in Heptan. Chien Jen-yuan, Shih Liang-ho), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 207, № 1-2, 60—69 (нем.)

Измерено светорассеяние и вязкости в гептане фракций полицетилметакрилата и установлена зависимость: $[\eta] = 3,51 \cdot 10^{-4}\ M^{0,56}$ (*дл/г*). Из данных по асимметрии светорассеяния определены размеры молекул и вириальные коэф. в зависимости от мол. веса. Сопоставление полученных данных с данными для полиметилметакрилата показывает, что при равной степени полимеризации средний размер молекулы полицетилметакрилата в ~ 2 раза больше, чем для полиметилметакрилата.

Ю. Липатов

6764. Стандарт рассеяния света для определений молекулярного веса. Ремп, Бенуа (Light scattering standard for molecular weight determinations. Rempp P., Benoit H.), J. Polymer Sci., 1957, **24**, № 105, 155—156 (англ.)

С целью определения абс. значения τ мутности бензола (используемой как стандарт при определении мол. веса полимеров методом светорассеяния) исследовано рассеяние света р-ров ряда образцов полиоксиэтиленгликоля в метиловом спирте. Сделан вывод, что верным является значение $\tau = 16{,}3 \cdot 10^{-6}$ (Carr, Zimm, J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1616), так как мол. веса, определенные из светорассеяния с помощью этого значения, согласуются с мол. весами, вычисленными по титрованию конечных OH-групп, в то время как для значения $\tau = 10{,}6 \cdot 10^{-6}$ (Cabannes, Daure, C. r. Acad. sci., 1927, **184**, 520) это не имеет места.

О. Птицын

6765. О взаимодействии между поливинилацетатом и пластификаторами. Хартман (Über die Wechselwirkung zwischen Polyvinylazetat und Weichmachern. Hartmann A.), Kolloid-Z., 1957, **153**, № 2, 157—164 (нем.)

Исследованы диэлектрич. потери на частоте 10^5 *гц* для смесей поливинилацетата с 11 пластификаторами (II) и установлено, что существует крит. конц-ия П, при которой появляется 2-й максимум потерь, связанный с наличием выше крит. конц-ии свободных молекул П. Средние значения мол. отношения полимера и П, при которых появляется 2-й максимум, близки к найденным ранее для поливинилхлорида (РЖХим, 1956, 32683). Показано, что эффективность П зависит от строения молекул П и их внутренней подвижности.

Ю. Липатов

6766. Термодиффузия макромолекул в растворах. Лангхаммер (Thermodiffusion von Makromolekülen in Lösung. Langhammer Hans-Günther), Svensk kem. tidskr., 1957, 69, № 6-7, 328—342 (нем.)

Рассмотрена теория термодиффузионного метода разделения жидкостей и приведены эксперим. данные по термодиффузии поливинилпирролидона (I) в воде и полистирола (II) в толуоле. Для I разделение идет тем быстрее, чем выше мол. вес. Зависимость приведенного отношения разделения $j = C_н / C_в - 1$ ($C_в$ и $C_н$ — конц-ии в верхней и нижней камерах) от расстояния между горячей и холодной стенками в логарифмич. шкале дает кривую с максимумом. Установлена линейная зависимость между j и временем разделения. Отношение разделения в стационарном состоянии не зависит от разности т-р и пропорционально конц-ии для I и независимо от конц-ии для II. Природа р-рителя оказывает существенное влияние на разделение. Найдено, что коэф. Сорета $S = D'/D$ (D и D' — коэф. изотермич. диффузии и термодиффузии) для I связан с конц-ией и мол. весом соотношением: $s \cdot 10^3 = 1{,}92 + 0{,}54 \cdot 10^{-5} M + (7{,}6 + 6{,}00 \cdot 10^{-5} M)\, c$. Для II нет линейной зависимости s от M, но с ростом M s достигает граничного значения. В свете полученных данных обсужден вопрос о фракционировании полимеров методом термодиффузии и приведены кривые распределения I и II по мол. весам, полученные при фракционировании термодиффузией.

Ю. Липатов

6767. Соотношение между молекулярным весом и характеристической вязкостью и распределение молекулярных весов полиэтиленов, полученных при низком давлении. Дун (Molecular weigh — intrinsic viscosity relationship and molecular weight distribution of low pressure polyethylenes. Tung L. H.), J. Polymer Sci., 1957, **24**, № 107, 333—348 (англ.; рез. франц., нем.)

Методом частичного осаждения полиэтилена (I) из ксилоловых р-ров триэтиленгликолем при 130° выделен ряд фракций из образцов I, полученных при низком давлении по Циглеру, из I типа Марлекс 50 и из полиметилена, полученного разложением диазометана. Определена характеристич. вязкость фракций [η] при 130° в тетралине и измерен их мол. вес M эбуллиоскопич. методом в метилциклогексане и осмометрич. методом в *о*-ксилоле при 105—110°. Для всех фракций с $M > 3750$ удовлетворительно соблюдается соотношение $[\eta] = 5{,}10 \cdot 10^{-4}\, M^{0{,}725}$. Распределение мол. весов для трех изученных препаратов I весьма широко, расширяется с ростом M и не может быть описано предлагавшимися различными авторами ур-ниями с двумя параметрами. Все образцы содержат значительное кол-во низкомолекулярного полимера.

И. Слоним

6768. К вопросу о декстране. II. Определение среднего молекулярного веса частично деградированного декстрана йодометрическим методом. Лацко, Малек (O dextranu. II. Stanovení číselného průměru molekulové váhy částečně degradovaného dextranu metodou jodometrickou. Lacko Ladislav, Málek Jiří), Chem. listy, 1957, 51, № 1, 47—50 (чешск.)

Исследован метод определения средних мол. весов декстрана, основанный на йодометрич. окислении альдегидных групп. Мол. веса можно определить экстраполяцией полученных данных к нулевому избытку окислителя. Для проверки метода на диффузионных р-рах декстранов, продуцированных различными штаммами *Leuconostoc mesenteroides*, сравнены значения, полученные описанным методом, с значениями, полученными восстановительным (РЖХим, 1956, 37727) и осмометрич. методами. Наилучшее совпадение с осмометрич. методом найдено в области низших мол. весов (~25000). Часть I см. РЖХим, 1955, 23440.

L. Matoušek

6769. Реология растворов Na-карбоксиметилцеллюлозы. Де-Батс, Хьюди, Эллиотт (Rheology of sodium carboxymethylcellulose solutions. DeButts E. H., Hudy J. A., Elliott J. H.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 1, 94—98 (англ.)

Показана практич. ценность реологич. измерений р-ров карбоксиметилцеллюлозы (I) для выбора типов I и способов приготовления ее р-ров. Центры геля, возникающие из кристаллич. части естественной целлюлозы, приводят к тиксотропии в р-рах I, причем важным фактором в определении наличия таких центров является равномерность распределения заместителей вдоль цепи целлюлозы. Реологич. поведение р-ров I обусловлено наличием указанных центров, электростатич. сил и водородных связей. Влияние поливалентных катионов на повышение тиксотропии, способность к гелеобразованию, осаждаться и результаты опытов центрифугирования подтверждают развитую мол. картину течения р-ров I.

Ю. Вендельштейн

6770. О неньютоновской вязкости разбавленных растворов полимеров. Серф (On the non-newtonian viscosity of dilute polymer solutions. Cerf Roger), J. Polymer Sci., 1957, **25**, № 109, 247—250 (англ.)

Приводятся новые эксперим. данные, подтверждающие развитую автором теорию гидродинамич. свойств разб. р-ров полимеров (РЖХим, 1956, 16289, 61706, 75097; 1957, 41318, 57709, 69030.

Ю. Липатов

6771. Сдвиговая зависимость вязкости полиметилметакрилата в бензоле. II. Параметры соотношения между характеристической вязкостью и молекулярным весом, определенные методом светорассеяния.

Цянь Жэнь-юань, Ши Лян-хэ, Ши Гуань-и (聚甲基丙烯酸甲酯的苯溶液粘度對切變速度的依賴性. II. 用光散射法測定特性粘數分子量關係. 錢人元, 施良和, 史觀一), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 3, 215—222 (кит.; рез. англ.)

При различных скоростях сдвига определены вязкости 5 фракций полиметилметакрилата при помощи вискозиметра Убеллоде. Для мол. весов 0,2—4,5 · 10^6, определенных методом светорассеяния, установлены следующие соотношения: в отсутствие внешнего давления $[\eta] = 3{,}80 \cdot 10^{-3}\ M^{0,79}$ *мл/г*, при $S = 55$ *дн/см²* $[\eta] = 12{,}6 \cdot 10^{-3}\ M^{0,70}$ при $D = 5000$ сек.$^{-1}$ $[\eta] = 8{,}37 \cdot 10^{-3}\ M^{,73}$ где S и D — напряжение и градиент скорости сдвига. Установлено существенное влияние скорости сдвига на показатель степени M. Константы наклона k' и β показывают незначительную зависимость от S и D. Приведены данные по значениям второго вириального коэф. и среднеквадратичного размера для фракций полиметилметакрилата.

Часть I см. РЖХим, 1957, 41328. Резюме авторов

6772. **Вязкость разбавленных растворов ацетата целлюлозы. Мур, Рассел** (Viscosities of dilute solutions of cellulose acetate. Moore W. R., Russell J.), J. Colloid Sci., 1954, 9, № 4, 338—346 (англ.)

Определена характеристическая вязкость [η] в р-рах $CHCl_3$, $Cl_2CHCHCl_2$, CH_2Cl_2 и *о* и *m* — MeC_6H_4OH триацетата целлюлозы, полученного из ацетата целлюлозы. Определены объемы C_6H_4 и толуола, требуемые для проведения начального фазового разделения. [η] во всех случаях ниже полученной предварительно для диацетата целлюлозы; значения [η] для триацетата составляют ~60% для [η] диацетата в случае крезолов, растворителей, которые являются общими для обоих ацетатов. Широкие колебания [η], наблюдаемые с триацетатом в различных растворителях, и различия в степени ацетилирования объяснены изменением цепной конфигурации целлюлозы, возникающей из-за различных степеней внутримолекулярного водородного связывания Chem. Abstrs., 1954, 48, № 20, 12401.

H. K. Linvingston

6773. **Исследования цианоэтиловых поливиниловых простых эфиров. II. Вязкости поливинилцианоэтиловых эфиров в разбавленных водных растворах. Нэгиси, Сэкигути, Сираиси, Окада** (ポリビニルシアノエチルエーテルに關する研究 .第 2 報 . ポリビニルシアノエチルエーテル稀薄水溶液の粘度に關する研究. 根岸道治, 關口一郎, 白石通夫, 岡田定行), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1956, 13, № 130, 69—76 (японск.; рез. англ.)

Показано, что характеристич. вязкость [η] частично этилированного цианом (0—40 мол. %) поливинилового спирта в разб. водн. р-рах понижается с повышением т-ры (в интервале 5—60°); максимум [η] приходится на продукт, этилированный цианом на 20—25 мол. %.

Л. Песин

6774. **Вязкость разбавленных растворов сильного полиэлектролита (сульфонат полистирола). Батлер, Робинс, Шутер** (The viscous behaviour of dilute solutions of a strong polyelectrolyte (polystyrene sulphonate). Butler J. A. V., Robins A. B., Shooter K. V.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A241**, № 1226, 299—310 (англ.)

Исследована концентрационная зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ для водн. р-ров полисульфоната полистирола и его натриевой соли и влияние на эту зависимость добавок NaCl. Для проводящей неперегнанной воды наблюдается резкий максимум $\eta_{уд}/c$ при $c = 0{,}001\%$; для дважды перегнанной воды — пологий максимум при 0,004—0,01%. С увеличением кол-ва добавленного NaCl значения $\eta_{уд}/c$ уменьшаются и максимум исчезает. В области быстрого изменения вязкости проведены определения эквивалентной электропроводности и показано, что она незначительно зависит от конц-ии. В р-ре в 0,2 *М* NaCl определены константы седиментации S и найдено средневесовое значение S_0 при бесконечном разбавлении. По методу (РЖХим, 1957, 11414) вычислена кривая распределения коэф. седиментации. Из значений [η] при нулевой скорости сдвига и S_0 по ф-ле Флори — Манделкерна вычислен мол. вес нейтрализованной фракции и среднеквадратичная длина цепи; вычислены также значения длины цепи для точки максимума на кривых вязкости. По мнению авторов, наличие максимума на кривых вязкости не доказывает того, что уменьшение $\eta_{уд}/c$ при конц-иях ниже критической связано с уменьшением взаимодействия между молекулами. Смещение максимума к более низким конц-иям с увеличением чистоты воды указывает на то, что $\eta_{уд}/c$ может зависеть от наличия остаточных ионов в воде или противоионов полиэлектролита. Размеры молекул ниже крит. конц-ии малы по сравнению с длиной полностью вытянутой цепи (~0,1), что подтверждает наличие взаимодействия даже в сильноразб. р-рах. С ростом ионной силы р-ра размер молекулы уменьшается. Вязкость к-ты заметно выше вязкости соли, хотя степень диссоциации первой значительно ниже; поэтому нельзя допустить больших ее размеров по сравнению с размерами молекулы соли; это объясняется наличием взаимодействия частиц с образованием водородной связи между сульфогруппами. Независимость эквивалентной электропроводности от конц-ии р-ра объяснена тем, что диссоциация водородных ионов определяется непосредственно окружением кислотных групп в р-ре, а не числом молекул в р-ре.

Ю. Липатов

6775. **Зависимость константы седиментации поливинилпирролидона от концентрации. Шольтан** (Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentationskonstanten von Polyvinylpyrrolidon. Scholtan W.), Makromolek. Chem., 1957, 23, № 2-3, 128—133 (нем.; рез. англ.)

Измерена вязкость, константа седиментации в ультрацентрифуге s и коэф. диффузии для двух фракций поливинилпирролидона (I) с мол. в. $M = 945\,000$ и 2 700 000. В водн. р-рах фракции I с характеристич. вязкостью $[\eta] = 27{,}5 \cdot 10^{-2}$ *л/г* константа седиментации меняется с конц-ией c по ур-нию $s_c = s_0/(1 + Kc^{0,75})$. Для гомополярных макромолекул $1/s_c$ — меняется обычно линейно с c; отклонение р-ров I от этого правила автор объясняет взаимодействием полярных групп в молекуле I. В фосфатном буфере с pH 7 полярные группы I экранируются, и наблюдается линейная зависимость $1/s_c$ от c. Вязкость водн. р-ров, по-видимому, менее чувствительна к взаимодействию полярных групп, чем скорость седиментации: [η] растет с c линейно. Для обеих изученных фракций, т. е. вплоть до $M = 3 \cdot 10^6$, соблюдается найденная автором ранее (Makromolek. Chem., 1952, 7, 209) для низкомолекулярных фракций I зависимость $[\eta] = 1{,}4 \cdot 10^{-5}\ M^{0,70}$.

И. Слоним

6776. **Комплексные основания кадмия и амина в качестве растворителя целлюлозы. Йайме, Нейшеффер** (Cadmiumaminkomplexbasen als Lösungsmittel für Cellulose. Jayme Georg, Neuschäffer Karlheinz), Makromolek. Chem., 1957, **23**, № 1, 71—83 (нем.; рез. англ.)

Исследована растворимость целлюлозы (Ц) в $[Cd(NH_3)_6](OH)_2$ и $[Cd(en)_3](OH)_2$ **(I)** (en — этиленди-

амин) в зависимости от условий получения комплексных соединений и их состава. Р-ры I, содержащие > 4 вес. % Cd и 20—35 вес. % этилендиамина (II), даже при комнатной т-ре переводят в р-р ~ 4%-ной Ц. Для получения р-ров I наиболее целесообразно применять CdO. Основной хлорид и гидрохлорид Cd при 0° также растворяются в II с образованием I. При обработке небеленой Ц р-ром I большая часть Ц и часть лигнина переходят в р-р, который приобретает желтый или коричневый цвет. Хорошо растворяется в I сульфатная Ц. Р-ры Ц в I бесцветны и устойчивы при комнатной т-ре.

С. Зеликман

6777. Ширина линий и величина кристаллитов в полимерах. Хоземан, Бонарт (Linienbreite und Kristallitgröße bei Hochpolymeren. Hosemann R., Bonart R.), Kolloid-Z., 1957, 152, № 1, 53—57 (нем.)

В реальных некристаллич. телах имеют место области паракристалличности. На примере искусств. двумерных структур показано, что статистика распределения размеров и форм паракристаллич. областей, нарушение структуры внутри этих областей, а также пространственное расположение паракристаллов в макрорешетке находят свое выражение в картинах интерференции света, рассеиваемого на этих структурах. Анализ интерференционных диаграмм дает возможность судить о параметрах паракристаллов — размерах их ребер, степени нарушения решетки.

Э. Казбеков

6778. Дополнительные отражения на рентгенограммах полиэтилена и полиметилена (Extra reflections in the X-ray diffraction pattern of polyethylenes and polymethylenes. Teare P. W., Holmes D. R.), J. Polymer Sci., 1957, 24, № 107, 496—499 (англ.)

При рентгенографич. изучении полиметилена, подвергнутого попеременному растяжению на холоду во взаимно перпендикулярных направлениях, найдено 9 новых рефлексов, отвечающих расстояниям 4,56, 3,80, 3,55, 3,26, 2,70, 2,55, 2,33, 1,98, 1,56 A. Возникновение этих рефлексов объясняется авторами частичным превращением полимера в новую модификацию, которая по аналогии с мономерными парафинами с длинной цепью ($C_{18}H_{38}$), возможно, принадлежит к триклинной кристаллич. форме. При индицировании найденных рефлексов в предположении триклинной ячейки найдены параметры a 4,05 A, b 4,85 A, c 2,54 A, $\alpha = \beta \approx 90°$, $\gamma = 105°$, которые удовлетворительно соответствуют параметрам парафина $C_{18}H_{38}$.

О. Ив

6779. К определению степени кристалличности полимеров по ядерномагнитному резонансу. Сликтер, Мак-Колл (Note on the degree of crystallinity in polymers as found by nuclear magnetic resonance. Slichter W. P., McCall D. W.), J. Polymer Sci., 1957, 25, № 109, 230—234 (англ.)

Подчеркивается, что степень кристалличности полимера может быть определена по ядерномагнитному резонансу лишь в том случае, если существует такая т-ра, для которой среднее время корреляции молекулярного движения в кристаллич. области полимера значительно больше 10^{-4} сек., а соответствующее время корреляции для аморфной области меньше 10^{-4} сек. В этом случае кривая ядерномагнитного резонанса является суперпозицией широкого и узкого резонансов, а площади под кривыми пропорциональны кол-ву аморфной и кристаллич. фаз. Отношение площадей является мерой кристалличности.

Ю. Панов

6780. Электронографическое исследование клея. Ямагути (An electron diffraction study of an adhesive. Yamaguchi Shigeto), J. Polymer Sci., 1957, 25, № 108, 118—119 (англ.)

При электронографич. изучении поверхности нержавеющей стали, покрытой при 130° тонким слоем (~ 1 μ) эпоксидной смолы, найдено параллельное поверхности отражение, отвечающее расстоянию 7,14 A, которое соответствует наибольшему расстоянию C—C в радикалах $C_6H_5—C_6H_5$, $CH_2—C_6H_5—O—CH_2$ и др., присутствующих в молекуле полимера. Наличие эпитаксии указывает на существование взаимодействия между сталью и клеем.

О. И.

6781. Ультрафиолетовые спектры поглощения экстрактов (метанол + н-гексан) из поливинилхлорида. Банкс, Фазакерли, Кей, Смит (Ultraviolet absorption spectra of methanol and n-hexane extracts of polyvinyl chloride tubing. Banks A., Fazakerley S., Keay J. N., Smith J. G. M.), Chemistry and Industry, 1957, № 29, 1013—101[illegible] (англ.)

Получены УФ-спектры экстрактов поливинилхлорида. Экстракция образцов (1,0 г) велась метанолом, насыщенным н-гексаном (50 мл), при комнатной т-ре в течение 65 час. и позволила получить бесцветное вязкое масло, в котором наблюдались следующие полосы поглощения (мμ): 204; 225; 275.

Е. Покровск[illegible]

6782. Определение непредельности пространственных полимеров каучука с помощью инфракрасных спектров. Сеткина О. Н., Охрименко И. С., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 37, 91—97

По полосам поглощения 910 и 970 $см^{-1}$ была исследована зависимость содержания двойных связей в положениях 1,2 и 1,4 в натрийдивиниловом каучуке (СКБ) от условий термообработки. При обработке СКБ при давл. 10 000 $кг/см^2$ и 160° относительная конц-ия групп —CH=CH— постепенно уменьшалась за 8 час. от 100 до 28% и групп $—CH=CH_2$ от 100 до 8%. Описана методика приготовления образцов нерастворимых полимеров для ИК-анализа.

Е. Покровск[illegible]

6783. Ориентация высокополимеров и ее влияние на их физико-химические свойства. Липатов Ю. С., Успехи химии, 1957, 26, № 7, 768—[illegible]

Обзор. Библ. 172 назв.

Ю. Липатов

6784. Зависимость спектров механической релаксации линейных аморфных полимеров от молекулярно-весового распределения. Фудзита, Ниномия (Dependence of mechanical relaxation spectra of linear amorphous polymers on the distribution of molecular weights. Fujita Hiroshi, Ninomiya Kazuhiko), J. Polymer. Sci., 1957, [illegible] № 106, 233—260 (англ.; рез. нем., франц.)

Рассмотрено влияние молекулярно-весового распределения полимеров $\varphi(M)$ на распределение времен механической релаксации $\Phi(\lg\tau)$. Это влияние описывается интегральным ур-нием Фредгольма 1-го рода: $\Phi(\lg\tau) = \int_0^\infty \Phi_M \times (\lg\tau)\,\varphi(M)\,dM$, которое приближенно решается в предположениях, что $\Phi_M(\lg\tau)$ в области высокоэластичности описывается прямоугольной функцией, что вязкость монодисперсного образца при стационарном течении пропорциональна $M^{3,4}$ (если M больше некоторой величины M_c) и что релаксационный модуль $\overline{E}$ в начале области высокоэластичности не зависит от M и может быть вычислен с помощью теории Алфрея. Развитый метод позволяет вычислить $\varphi(M)$ из экспериментальной кривой $\Phi(\lg\tau)$, если известны M_c, $\overline{E}$ и z — средний мол. вес $\overline{M}_z$ образца. Проверка теории проведена на данных по релаксации напряжений в нефракционированных полистироле (I) и поливинилацетате. В обл[illegible]

случаях кривые $\varphi(M)$, вычисленные из $\Phi(\lg\tau)$, удовлетворительно совпадают с кривыми $\varphi(M)$, полученными путем дробного фракционирования (за исключением области малых M). Полученные авторами данные по релаксации напряжения I покрывают интервал т-р от 78,7 до 154,5°. Кажущаяся энергия активации релаксационного процесса достигает максим. значения (210 *ккал/моль*) при т-ре 92 ± 1°, которая лежит посередине области стеклования I. О. Птицын

6785. **Фотоэластические свойства сшитых аморфных полимеров. Часть 3. Интерпретация результатов по полиэтилену, полиметилену, натуральному каучуку и гуттаперче. Сондерс** (The photoelastic properties of crosslinked amorphous polymers. Part 3. Interpretation of results on polytheme, polymethylene, natural rubber and gutta percha. Saunders D. W.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 6, 860—870 (англ.)

Полученные автором из исследования фотоэластич. эффекта (ч. I и II см. РЖХим, 1957, 57722) значения оптич. анизотропии $\alpha_l-\alpha_m$ статистич. сегментов полиметилена (I), НК (II) и анизотропии $\beta_{xx}-\overline{\beta}[\overline{\beta}=(\beta_{yy}+\beta_{zz})/2]$ гуттаперчи (III) сопоставлены со значениями оптич. соответствующих мономерных единиц, вычисленными по аддитивной схеме для полностью вытянутых конфигураций. Отношения $q=(\alpha_l-\alpha_m)/(\beta_{xx}-\overline{\beta})$ для I, II и III равны соответственно 48,5; 2,24 и 5,05. Величина q имеет смысл числа мономерных единиц, входящих в оптич. статистич. сегмент и характеризует жесткость цепи. Обсуждается связь q с числом n звеньев цепи, входящих в геометрич. статистич. элемент, которое представляет собой другую меру жесткости цепи. Пользуясь теорией оптич. анизотропии цепей типа I с фиксированными валентными углами и заторможенным внутренним вращением (Kubo, J. Phys. Soc. Japan, 1949, 4, 319; РЖХим, 1957, 44742) автор получает для I $n=38{,}1$ или 48,5, а для разности энергий между поворотными изомерами I (повернутым и транс) $U=2340-2540$ *кал/моль*, что значительно выше значений для низкомолекулярных парафинов (500—800 *кал/моль*). Для I, II и III q соответственно в 16,3 и 4 раза больше, чем n, вычисленные для случая свободного вращения. Это указывает на большую жесткость цепей III по сравнению с II и на весьма большую жесткость цепей I. О. Птицын

6786. **Проведение реологических изменений для характеристики высокополимеров. Эдельман, Хорн** (Die Durchführung rheologischer Messungen zur Charakterisierung von Hochpolymeren. Edelmann Kurt, Horn Edith), Gummi und Asbest, 1957, 10, № 8, 456—460 (нем.)

Описана методика измерений структурной вязкости при помощи капиллярного вискозиметра Умштеттера и даны примеры расчетов и построения кривых течения. Показано, что точка перегиба на кривых течения, определяющая крит. градиент скорости сдвига, является материальной константой, зависящей только от мол. веса полимера. Ю. Липатов

6787. **Измерение изменения силы во времени при кратковременном разрыве пластмасс методом детонации взрывчатых веществ. Кёйфер, Кристман** (Die Messung des Kraftverlaufs beim kurzzeitigen Zerreißen von Kunststoffen durch eine Sprengstoffdetonation mittels Dehnungsmeßstreifen. Käufer H., Christmann W.), Kolloid-Z., 1957, 152, № 1, 18—23 (нем.)

Описана аппаратура для измерения прочности пластмасс при очень малых временах действия силы. В основу аппаратуры положен метод передачи ударной волны от детонации взрывчатых в-в непосредственно на испытуемый образец. Время до разрыва образца достигает $5\cdot10^{-5}$ сек; точность измерений 10%. Предложенным методом исследованы полиуретаны, полиамиды, поливинилхлорид и полистирол. Получены данные об изменении напряжения во времени и зависимости разрывной прочности от времени испытаний (за разрывную прочность принято наибольшее значение напряжения в ходе разрыва). Показано, что если для полиуретанов и полиамидов прочности при обычных временах воздействия (10—100 сек.) равны, то при малых временах воздействия они сильно различаются как по величине, так и по характеру их изменения со временем действия сил. Такая же картина наблюдается и для других указанных материалов. Таким образом, различные пластмассы характеризуются различной зависимостью прочности от времени испытаний. Ю. Липатов

6788. **Некоторые аспекты прямой и сенсибилизированной циклогексаноном фотополимеризации винилхлорида. Валентайн** (Some aspects of the direct and cyclohexanone-sensitized photopolymerization of vinyl chloride. Valentine L.), J. Polymer Sci., 1957, 24, № 107, 439—443 (англ.; рез. франц., нем.)

Фотополимеризация винилхлорида (I) в кварцевом дилатометре под действием нефильтрованного УФ-света при 25° протекает с непрерывно уменьшающейся скоростью вследствие осаждения полимера на передней стенке реакционного сосуда. Поворот дилатометра на 180° вокруг вертикальной оси после достижения глубины превращения 4% приводит к заметному возрастанию скорости р-ции. При облучении дилатометра светом с $\lambda > 2500$ А (полимер не осаждается на передней стенке) р-ция протекает с возрастающей во времени скоростью (Во втором случае скорость значительно меньше, чем в первом). При проведении фотополимеризации ($\lambda > 2950$ А) в присутствии циклогексанона (II) — р-рителя для полимера, а также сенсибилизатора — скорость р-ции медленно возрастает во времени до глубины ~6% и затем остается постоянной до глубины ~20%. При конц-ии I 4—8 *моль/л* (конц-ия II 7,3—4,2 *моль/л*) скорость полимеризации практически не зависит от конц-ции мономера. Дальнейшее увеличение конц-ии I быстро уменьшает скорость р-ции, причем величина ее становится пропорциональной интенсивности света в степени 0,60. II является малоэффективным сенсибилизатором, что объясняется синглетным состоянием пентаметилена, образующегося после отщепления CO от II. А. Праведников

6789. **Передача цепи при ионной полимеризации *п*-метоксистирола. Камат, Хас** (Chain transfer in the ionic polymerization of *p*-methoxystyrene. Kamath Pandurang M., Haas Howard C.), J. Polymer Sci., 1957, 24, № 105, 143—146 (англ.)

Изучалась полимеризация *п*-метоксистирола (I) в смеси нитробензола и CCl_4 в присутствии $\sim10^{-3}$ *M* $SnCl_4$ при 0°. Мол. вес полимера не зависит от глубины превращения, пропорционален конц-ии $SnCl_4$, а зависимость его от конц-ии I подчиняется ур-нию: $1/P = k_0/k_p M + k_п/k_p$, где P — средняя степень полимеризации, M — конц-ия I, k_0, k_p, $k_п$ — соответственно константы скоростей р-ций обрыва, роста и передачи цепей. Найдено, что $k_п/k_0 = 0{,}64\cdot10^{-3}$ и $k_0/k_p = 1{,}39\cdot10^{-3}$. Соотношение $k_0/k_п$ близко к найденному для стирола (РЖХим, 1954, 49607; 1956, 29245). В соответствии с этим, при добавке *п*-метиланизола передача цепей при полимеризации I происходит менее эффективно. Исследования ИК-спектров полимеров I показывают, что молекулы их имеют линейное строение. В соответствии с величинами $k_п/k_p$ для I и стирола сделан вывод о том, что введение метоксигруппы в молекулу мономера увеличи-

вает реакционную способность двойной связи в 4 раза по сравнению с увеличением реакционной способностью бензольного ядра. Т. Гриценко

6790. **Полимеризация этилена под нормальным давлением производными алкилалюминия.** **Михаил, Битман, Стоенеску, Корлэтяну** (Polimerizarea etilenei la presiune normală cu derivaţi de alchil-aluminiu. Mihail R., Bittman Silvia, Stoenescu Felicia, Corlăteanu P.), Rev. chim., 1957, 8, № 6, 399—406 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Указываются способы получения в лаборатории полуторахлористого этилалюминия, монохлорида диэтилалюминия и триэтилалюминия, а также метод анализа этих в-в. Органометаллич. производные использованы для полимеризации этилена под атмосферным давлением. Указываются условия р-ции и описывается вискозиметрич. метод анализа полученных полимеров, а также результаты проведенных опытов. Резюме авторов

6791. **Исследования катионной полимеризации. О реакции полимеризации стирола, катализированной серной кислотой.** **Мима** (Cation 重合に關する研究. Styrene の硫酸による重合反應について. 美馬精一), 大阪工業技術試験所季報, Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1955, 8, № 1, 8—11 (японск.; рез. англ.)

Полимеризация стирола в присутствии конц. H_2SO_4 протекает в фазе H_2SO_4, и скорость р-ции определяется диффузией стирола в фазу H_2SO_4. Р-ция протекает по механизму «истинного» карбониевого иона. Обсужден механизм р-ции и определена структура полимера. Резюме автора

6792. **Полимеризация этилена под нормальным давлением. Сообщение II.** **Неницеску, Хух, Хух, Думитреску, Гавэт** (Polimerizarea etilenei la presiune normala. Nota II. Nenitescu C. D., Huch Cireşica, Huch A., Dumitrescu N., Gavăt Maria), Rev. chim., 1957, 8, № 6, 395—399 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Сообщаются результаты эксперим. работ по полимеризации этилена под нормальным давлением в присутствии алкилнатрия. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 54604. Резюме авторов

6793. **Аномальное поведение винилиденцианида при совместной полимеризации.** **Хэм** (Anomalous behavior of vinylidene cyanide in copolymerization. Ham George E.), J. Polymer Sci., 1957, 24, № 107, 349—352 (англ.; рез. франц., нем.)

Из данных о составе полимеров, полученных при совместной полимеризации винилиденцианида (I) с различными мономерами, с помощью ур-ния Барба (РЖХим, 1954, 32239) рассчитаны константы совместной полимеризации r_1 и r_1' (последнее и предпоследнее звено в радикале соответственно одинаковы и неодинаковы) для систем акриловая к-та — I 0,168, 0,193; 2,5-дихлорстирол — I 0,022, 0,032; винилиденхлорид — I 0,010, 0,012; 2-хлорбутадиен — I 0,000, 0,057. А. Праведников

6794. **Исследование совместной полимеризации на новых мономерах, содержащих кремний. Метакрилоксиметилпентаметилдисилоксан.** **Меркер, Скотт** (Copolymerization studies on a new monomer containing silicon: methacryloxymethylpentamethyldisiloxane. Merker Robert L., Scott Mary Jane), J. Polymer Sci., 1957, 25, № 108, 116—117 (англ.)

Из данных о составах полимеров, полученных при совместной полимеризации метакрилоксиметилпентаметилдисилоксана (I) с различными виниловыми мономерами (инициатор — динитрил азодиизомасляной к-ты; т-ра 50°), рассчитаны константы совместной полимеризации для систем I — акрилонитрил 1,44, 0,1[illegible], I — стирол 0,58, 0,77, I — винилацетат 24, 0,16, I — метилметакрилат 1,13, 0,93. Из этих данных следует, что I по своей реакционной способности близок к метилметакрилату. А. Праведников

6795. **Скорость роста частиц при полимеризации, инициированной персульфатом.** **Ро, Брасс** (The rate of particle growth in persulfate initiated emulsion polymerization. Roe Charles P., Brass P. D.), J. Polymer Sci., 1957, 24, № 107, 401—416 (англ.; рез. франц., нем.)

Уточнен теоретич. анализ (Smith W. V., Ewart R. H., J. Chem. Phys., 1948, 16, 592) кинетики эмульсионной полимеризации применительно к системам с относительно крупными частицами (Ч) полимера с учетом возможности одновременного сосуществования в одной Ч шести растущих полимерных цепей. С целью проверки полученной зависимости проведено электронномикроскопич. исследование 9 образцов стирольных и дивинилстирольных латексов на разных стадиях полимеризации, инициированной $K_2S_2O_8$. Скорость роста Ч зависит от их величины и от конц-ии инициатора (в отличие от систем с мелкими Ч). Эксперим. точки достаточно точно ложатся на теоретич. кинетич. кривые, полученные в предположении, что образование свободных радикалов, инициирующих полимеризацию, происходит вблизи межфазной поверхности. Данные показывают, что в крупных Ч одновременно могут находиться >6 растущих полимерных цепей. А. Лебедев

6796. **Полимеризация в каналовых клатратных соединениях. Сообщение I. Данные для системы диметилбутадиентиомочевина.** **Клазен** (Polymerisation in einer Kanaleinschlußverbindung. 1. Mitt.: Nachweis vom System Dimetrylbutadien-Thioharnstoff. Clasen Hermann), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 9-10, 982—987 (нем.)

Показано рентгенографически, что каналовые клатратные соединения углеводородов с тиомочевиной (I) обычно разлагаются на воздухе в течение нескольких часов. Гексагон. решетка клатратного соединения (РЖХим, 1955, 9097) переходит в ромбич. решетку свободной I. Однако если клатратное соединение выдерживать в течение долгого времени в среде в-ва, образующего включение, напр. диметилбутадиена, и довести до постоянного веса при повышенной т-ре, происходит полимеризация включенного в-ва. При удалении I растворением в воде остаются плавающие хлопья полимеризата. Скорость полимеризации зависит от чистоты применяемых в-в. Е. Шуган

6797. **О возможных направлениях процесса механической деструкции высокополимеров.** **Барамбойм Н. К.**, Научн. тр. моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1956, сб. 7, 46—53

Особенности механич. деструкции при прочих равных условиях определяются физ. состоянием полимера. См. также РЖХим, 1957, 60774. Р. Колчин

6798. **Ультразвуковая деструкция полистирола при частоте 1 *Мгц*.** **Лангтон, Вон** (The ultrasonic degradation of polystyrene at a frequency of 1 Mc/s. Langton N. H., Vaughan P.), Brit. J. Appl. Phys., 1957, 8, № 7, 289—292 (англ.)

Экспериментально исследована ультразвуковая (частота 1 *Мгц*) деполимеризация фракционированного полистирола, растворенного в бензоле. Поглощенная акустич. мощность составляла ~7 *вт*. Озвучивание вызывает уменьшение степени полимеризации полистирола, которая определялась на основании измерения вязкости р-ров. Кинетика ультразвуковой деполимеризации описывается ур-нием $dP/dt = -\kappa(P - P_\infty)$, P — степень полимеризации в момент времени t, P_∞ — пр

дельная величина степени полимеризации, k — постоянная. Б. Кудрявцев

6799. К вопросу о разветвленности поливинилацетата. I. Патат, Починков (Zur Verzweigung von Polyvinylacetat. I. Patat F., Potchinkov J. A.), Makromolek. Chem., 1957, **23**, № 1, 54—59 (нем.; рез. англ.)

Поливинилацетат получен фотополимеризацией винилацетата в присутствии динитрила азодиизомасляной к-ты при т-рах от —38 до +30°. Из данных по изменению мол. веса при омылении и последующем ацетилировании рассчитана степень разветвленности полученных полимеров. Разветвленность быстро возрастает при увеличении т-ры полимеризации и глубины превращения. При глубине полимеризации 16%-ная разветвленность обнаружена уже при —38°. А. Праведников

6800. О гетероцепных полиэфирах. Сообщение 1. О полиэфирах изомерных фталевых кислот. Коршак В. В., Виноградова С. В., Беляков В. М., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 6, 730—736

Синтезированы и исследованы полиэфиры (ПЭ) фталевой (I), изофталевой (II) и терефталевой к-т (III) с гликолями: $HO(CH_2)_nOH$, где $n = 2$(**IV**), 3(**V**), 4(**VI**), 5(**VII**), 6(**VIII**), 10(**IX**), 20(**X**), пропиленгликолем (**XI**), бутандиолом-1,3 (**XII**), ди-(**XIII**) и триэтиленгликолями (**XIV**). ПЭ получены поликонденсацией **IV—XIV** с диметиловыми эфирами **I—III** в присутствии PbO. Перечисляются исходные в-ва для синтеза ПЭ, $\eta_{уд}$ 0,5% р-ра ПЭ в крезоле, т-ра плавления ПЭ °C, т-ра перехода в вязко-жидкое состояние ПЭ °C, т-ра текучести ПЭ в °C, р-римость ПЭ в C_6H_6 и спирте в *г/л*: **III, IV**, 0,37, 256, —, —, 0, 0; **III, V**, 0,20, 217—218, —, —, —, —; **III, VI**, 0,37, 222—223, —, —, 0,1, 0; **III, VII**, 0,27, 134—140, —, —, 2,2, 0,8; **III, VIII**, 0,45, 148—154, —, —, 0,9, 0; **III, IX**, 0,54, 123—127, 109, —, 0,6, 0; **III, X**, 0,2, 108—113, 113, —, 1,9, 0,3; **III, XI**, 0,13, 106—111, 84, 97, >50, 1,6; **III, XII**, 0,11, 82—87, 28,5, 37, >50, 3,6; **III, XIII**, 0,44, 65—70, 34, 51, 15,1, 1,2; **III, XIV**, 0,48, 60—65, 4, 17, 11,3, 1,1; **II, IV**, 0,24, 103—108, 73, 89, 2,25, 0,2; **II, V**, 0,20, 92—96, 43, 74, —, —; **II, VI**, 0,27, 88—94, 47, 60, 0,96, 0,4; **II, VII**, 0,25, 76—82, 28, 40, >125, 1,2; **II, VIII**, 0,31, 75—80, 32, 80, >125, 1,4; **II, IX**, 0,20, 34—36, 25, 29, >125, 4,9; **II, X**, 0,08, 47—49, 45, 48, >50, 3,0; **II, XI**, 0,11, 80—87, 54, 67, >50, 4,9; **II, XII**, 0,12, 50—55 25, 33, >50, 4,5; **II, XIII**, 0,20, 55—60, 24, 30, >125, 3,3; **II, XIV**, 0,13, 60—65, 33, 64, >50, 9,5; **I, IV**, 0,09, 63—65, 37, 46, 38,9, 2,8; **I, VI**, 0,12, 17—18, —14, 14, >50, 16,0; **I, VII**, 0,16, 6—9, —19,5, >50, 2,6; **I, VIII**, 0,20, 0—2, —14, 2, >50, 2,1; **I, IX**, 0,1, —27 ÷ —26, —42, —29, >50, 9,7; **I, X**, 0,10, 47—52, —, —, —, —; **I, XI**, 0,13, 45—50, 33, 42, >50, 10,5; **I, XII**, 0,12, —8 —0, —19, —6, —, —; **I, XIII**, 0,08, 10—11, —25, 7, >50, 8,0; **I, XIV**, 0,12, —8 ÷ —7, —28, —12, >50, 9,3. Сопоставлением между собой свойств ПЭ **I—III**, а также ПЭ **I—III** с соответствующими ПЭ янтарной (**XV**), глутаровой и адипиновой (**XVI**) к-т, обсужден вопрос о влиянии строения исходных в-в на свойства ПЭ. Различие в т-рах плавления, т-рах перехода, растворимости, кристалличности ПЭ **I—III** связано с различной степенью симметрии молекул **I—III** и вытекающей из этого более или менее плотной упаковкой молекул. Наибольшими т-рами плавления обладают ПЭ **III**, затем ПЭ **II** и наименьшими — ПЭ **I**. Введение в молекулу ПЭ ароматич. ядра не всегда сопровождается увеличением т-р плавления полимеров. Более высокие т-ры плавления ПЭ **III** по сравнению с ПЭ **XVI**, по-видимому, связаны с более плотной упаковкой макромолекул ПЭ **III**, вызываемой или более сильным межцепным взаимодействием за счет благоприятного сочетания карбонильной группы с бензольным ядром, или бо́льшей жесткостью цепи из-за наличия в ней *п*-фениленовых звеньев. Более высокие т-ры плавления ПЭ **XV** по сравнению с ПЭ **I** объяснены нарушением плотности упаковки полимерных цепей за счет несимметричного строения **I**. Уменьшение т-р плавления ПЭ **III** по мере роста числа $—CH_2$-групп в **IV, VI, VIII—X** связано с увеличением гибкости полимерной цепи ПЭ за счет уменьшения в ней уд. веса *п*-фениленовых звеньев. Введение в молекулу исходного гликоля боковой CH_3-группы, простой эфирной связи (ПЭ **XI—XIV**) уменьшает т-ры плавления ПЭ и увеличивает их растворимость. С. Виноградова

6801. О гетероцепных полиэфирах. Сообщение 2. Полиэфиры изомерных дифенилдикарбоновых кислот. Коршак В. В., Виноградова С. В., Беляков В. М., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 6, 737—745

С целью изучения влияния на свойства полиэфиров (ПЭ) симметрии полимерной цепи и наличия в ней ароматич. ядер синтезированы и исследованы ПЭ дифеновой (I), *м,м'*-(II) и *п,п'*-дифенилдикарбоновых к-т (III) и гликолей: $HO(CH_2)nOH$, где $n = 2$(**IV**), 3(**V**), 4(**VI**), 5(**VII**), 6(**VIII**), 10(**IX**), 20(**X**), пропиленгликоля (**XI**), бутандиола-1,3 (**XII**), ди-(**XIII**) и три-(**XIV**) этиленгликолей. Перечисляются: исходные в-ва для синтеза ПЭ, т-ра плавления ПЭ °C, т-ра перехода в вязко-жидкое состояние ПЭ в °C, т-ра текучести ПЭ в °C, р-римость ПЭ в спирте и C_6H_6 в *г/л*, $\eta_{уд}$0,5% р-ра ПЭ в крезоле: **III, IV**, 330—333, —, —, 0, 0, —; **III, V**, 246—249, —, —, —, —, 0, 13: **III, VI**, 255—260, —, —, —, —, —; **III, VII**, 160—170, —, —, 0,9, 3,3, 0,15; **III, VIII**, 195—200, —, —, —, —, 0,08; **III, IX**, 126—132, —, —, —, —, 0,06; **III, X**, 112—115, —, —, —, —, 0,07; **III, XI**, 130—140, —, —, 3,3, 5,3, 0,05; **III, XII**, 125—135, —, —, —, —, 0,05; **III, XIII**, 117—119, —, —, 2, 3, 5,5, 0,05; **III, XIV**, 86—93, —, —, —, —, 0,05; **II, IV**, 119—122, —, 100,0, 2,0, 0,109; **II, V**, 76—78, 49, 67, —, —, 0,04; **II, VI**, 62—66, 30, 79, —, —, 0,06; **II, VII**, 57—60, 30, 42, —, 16, 0,086; **II, VIII**, 52—56, 25, 39, —, —, 0,094; **II, IX**, 86—90, 86, 96, —, —, 0,079; **II, X**, 89—91, 87, 96, —, —, 0,079; **II, XI**, 93—97, 53, 95, 1,9, 49,7, 0,094; **II, XII**, 85—87, 34, 78, —, —, 0,093; **II, XIII**, 69—75, 42, 63, 1, 44,5, 0,11; **II, XIV**, 43—46, 18, 36, —, —, 0,105; **I, IV**, 96—98, 50, 88, 1,6, > 50, 0,10; **I, V**, 70—78, 47, 60, —, —, 0,08; **I, VI**, 34—36, 24, 33, —, —, 0,08; **I, VII**, 8—13, —11, 8, 6, 1, > 50, 0,06; **I, VIII**, 4—9, —, —, —, —, 0,08; **I, IX**, —7 ÷ —3, —, —, —, —, 0,10; **I, X**, —18 ÷ —16, —, —, —, —, 0,08; **I, XI**, 51—55, 24, 36, 25, > 50, 0,04; **I, XII**, 36—38, 24, 35, —, —, 0,06; **I, XIII**, 54—59, 38, 51, 2,5, > 50, 0,16; **I, XIV**, 38—41, 17, 33, —, —, 0,16. Сопоставлением свойств ПЭ **I—III** между собой, а также с соответствующими ПЭ изомерных фталевых, себациновой, пробковой и адипиновой к-т обсужден вопрос о влиянии строения ароматич. дикарбоновой к-ты (АДК) на свойства ПЭ. Если ПЭ получен из симметрично построенной АДК, наличие в молекуле ПЭ ароматич. ядра способствует увеличению его т-ры плавления по сравнению с соответствующим ПЭ алифатич. дикарбоновой к-ты; т-ра плавления ПЭ будет возрастать и с увеличением числа ароматич. ядер в молекуле к-ты. Закономерности изменения т-р плавления в зависимости от строения гликоля в этом случае будут аналогичны тем, которые имеют место в ряду ПЭ соответствующих алифатич. дикарбоновых к-т. Если ПЭ получен из АДК, в которой карбоксильные группы находятся не в пара-, а в орто- или мета-положении, наличие в полимерной цепи ароматич. ядра не всегда достаточно для получения более высокоплавкого ПЭ по сравнению с соответствующим

ПЭ алифатич. дикарбоновой к-ты. Не всегда возрастает т-ра плавления ПЭ и при увеличении числа ароматич. ядер в к-те с одного до двух. Это может быть объяснено нарушением плотности упаковки полимерной цепи за счет возникающей несимметричности макромолекулы. Чем более несимметрична полимерная цепь, тем ниже т-ра плавления полимера. Влияние несимметричности полимерной цепи у ПЭ АДК, имеющих карбоксильные группы в орто- и метаположении, настолько велико, что подавляет влияние на свойства ПЭ видоизменения строения гликоля, что проявляется в отсутствии фактора четности, в незначительном изменении т-р плавления ПЭ гликолей, содержащих в молекуле боковые CH_3-группы, простую эфирную связь, по сравнению с ПЭ полиметиленгликолей. Нарушение плотности упаковки полимерных цепей в случае ПЭ I и II по сравнению с ПЭ III проявляется и в изменении способности ПЭ к кристаллизации. Большинство ПЭ I и II представляют собой прозрачные, аморфные в-ва. ПЭ I—III получают поликонденсацией диметиловых эфиров I—III с IV—XIV в присутствии LiOH в качестве катализатора. I синтезируют из антраниловой к-ты по методу Аккинсона и Лоулера (Синтезы органич. препаратов, сб. 1, ИЛ, 1949, 209), выход 72%, т. пл. 225—228°. Этерификацией I 15-кратным избытком CH_3OH в присутствии HCl (газа) получают диметиловый эфир I, выход ~ 80%, т. пл. 73—74°. Синтез II осуществляют по схеме: *м*-толуидин → *м*-бромтолуол → *м*-магнийбромтолуол → 3,3-дифенил-II (III синтезируют аналогично, исходя из *п*-толуидина). *м*-(XV) и *п*-бромтолуолы (XVI) получают по методу Бигелова (Синтезы органич. препаратов, сб. 1, ИЛ, 1949, 137). Выход XV 53—56%, т. кип. 49—51°/~2—3 *мм*; выход XVI 77—82%, т. пл. 25—26°. Выход *м,м'*-дитолила (XVII) 49,5%, т. кип. 118—120°/ ~ 2—3 *мм*; выход *п,п'*-дитолила (XVIII) ~ 50%, т. кип. 145°/7 *мм*, т. пл. 121°. II и III получают из XVII соответственно XVIII окислением $K_2Cr_2O_7$ в нейтр. среде в автоклаве под давлением (1 час при 275°). Выход II 62—67%, т. пл. 345°; выход III 80%. Диметиловый эфир II синтезируют из II и CH_3OH в присутствии HCl (газа), выход 73—80%, т. кип. 205—210°/3—5 *мм*, т. пл. 102—103°. Диметиловый эфир III получают через хлорангидрид III с выходом ~ 65%, т. пл. 213—214°.

С. Виноградова

6802. О гетероцепных полиэфирах. Сообщение 3. О полиэфирах β-метиладипиновой и β(*п*-нитрофенил) глутаровой кислот. Коршак В. В., Виноградова С. В., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 6, 746—749

С целью выяснения влияния на свойства полиэфиров (ПЭ) наличия в дикарбоновой к-те боковых групп синтезированы и исследованы ПЭ β-метиладипиновой (I) и β-(*п*-нитрофенил)-глутаровой к-т (II) и гликолей: $HO(CH_2)_n OH$, где $n = 2$(III), 3(IV), 4(V), 5(VI), 6(VII), 10(VIII), 20(IX), пропиленгликоля (X), бутандиола-1,3 (XI), ди-(XII) и три-(XIII) этиленгликолей. Перечисляются исходные к-та и гликоль, т-ра плавления ПЭ в °C, т-ра перехода в вязко-жидкое состояние ПЭ в °C, т-ра текучести ПЭ в °C, растворимость ПЭ в спирте и в C_6H_6 в *г/л*, мол. вес ПЭ по вязкости: I, III, —31 ÷ —27, —46, —28, 11,7, —, 1200; I, IV, —35 ÷ —31, ниже — 56, —, 17, —, 1290; I, V, —, —43 ÷ —38, ниже — 60, —47, 24,7, 0,5 *г* в 5 *мл*, 1030; I, V, —43 ÷ —38, —, —, 9,9, —, 4380; I, VI, —46 ÷ —42, ниже — 60, —47, 33, 0,5 *г* в 5 *мл*, 1200; I, VI, —45 ÷ —40, ниже — 60, —41, 13,8, —, 5000; I, VI, —45 ÷ —41, ниже — 60, —, 16,2, —, 3500; I, VII, —47 ÷ —42, ниже — 50, —43, 6,9, 55,2, 3700; I, VIII, —3 ÷ —2, 2, 8, 4,3, 0,5 *г* в 5 *мл*, 5100; I, IX, 57—60, 64, 65, 0,7, 48,1, 7100; I, X, —25 ÷ —21, ниже —40, —23, 28,7, 0,5 *г* в 5 *мл*, 1940; I, XI, —34 ÷ —30, —51, —37, 51,5, 0,5 *г* в 5 *мл*, 1840; I, XII, —29 ÷ —24, ниже —50, —32, 16,7, 0,5 *г* в 5 *мл*, 1790; I, XIII, —42 ÷ —38, ниже —58, —38, 18,8, 0,5 *г* в 5 *мл*, 1730; II, III, 73—76, 16, —, —, —, 2300; II, VI, —, 9, 37, —, —, 3100; II, VII, —, 19, 38, —, —, 5200; II, IX, 42—46, 38, 39, —, —, 4900. Сопоставлением ПЭ I и II с соответствующими ПЭ адипиновой (XIV) и глутаровой (XV) к-т обсужден вопрос о влиянии боковых заместителей в I и II на свойства ПЭ. Введение в XIV боковой CH_3-группы приводит к значительному уменьшению т-р размягчения ПЭ и к уничтожению фактора четности гликоля. Изменение строения гликоля (наличие в гликоле боковой группы, простой эфирной связи) в случае ПЭ I не оказывает существенного влияния на изменение его свойств, в противоположность ПЭ XIV, что, по-видимому, связано с преобладающим влиянием на свойства ПЭ CH_3-группы в I. Полиэфиры I и нечетночленных гликолей лучше растворимы в спирте, чем ПЭ I и четночленных гликолей. Введение в XV боковой *п*-$NO_2C_6H_4$-группы приводит к увеличению т-р размягчения ПЭ II по сравнению с ПЭ XV, что, очевидно, связано с увеличением жесткости полимерной цепи ПЭ II благодаря наличию в ней сильно полярных *п*-$NO_2C_6H_4$-групп. Понижение т-р плавления ПЭ II с VI, VII, IX по сравнению с ПЭ III обусловлено уменьшением действия *п*-$NO_2C_6H_4$-группы с увеличением числа —CH_2-групп в гликоле. Аморфность ПЭ II уменьшается по мере роста в гликоле —(CH_2)-групп.

С. Виноградова

6803 К. О теории процессов полимеризации и полимеризация ацетилена. Соломон (Despre teoria proceselor de polimerizare şi polimerizarea acetilenei. Solomon O. F. (Bibliot. chim., № 1). Bucureşti, Ed. Acad. RPR, 1957, 232 p., il.) (рум.)

6804 Д. Исследование диэлектрической поляризации полимеров. Бурштейн Л. Л. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Ин-т высокомолекул. соединений. АН СССР, Л., 1957

6805 Д. О свойствах смешанных полиамидов в растворах и в твердом состоянии. Мёшле (Über die Eigenschaften von Mischpolyamiden in Lösung und im festen Zustand. Möschle Anton. Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsch. Stuttgart, 1956 (нем.)

6806 Д. Исследования применения α-замещенных тиоэфиров и меркаптанов в качестве исходных веществ для полимеризации метилметакрилата. Илиопулос (Untersuchungen über die Verwendung α-substituierter Thioäther und Mercaptane als Startmittel bei der Polymerisation von Methacrylsäuremethylester. Iliopulos Miltiadis Ioannis. Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsch. Stuttgart, 1956 (нем.)

6807 Д. I. Реакции формамида в газовой фазе. II. Серусодержащие соединения как катализаторы полимеризации. Мейзель (I. Reaktionen von Formamid in der Gasphase. II. Schwefelhaltige Verbindungen als Polymerisationskatalysatoren. Meisel Hans Gerhard. Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsch. Stuttgart, 1956 (нем.)

См. также разделы: *Каучук натуральный и синтетический. Резина. Синтетические полимеры. Пластмассы* **и рефераты:** Физ. св-ва высокополимеров 4010, 4011, 4046. Кинетика и механизм поликонденсации 3858

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Л

М

Н

О

32 Заказ 33

32*

L

M

N

O

P

Q

R

S

Y

Z

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Технический редактор *С. А. Литвак*

Подписано к печати 13/II 1958 г. Тираж 4125 Формат бумаги $84 \times 108^{1}/_{16}$. Заказ 33
Печ. л. 51,66 Бум. л. $15^{3}/_{4}$ Уч.-изд. л. 94,3

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

REFERATIVNYI ZHURNAL KHIMIYA

CONTENTS

Editorial Office: Moscow D-219, Baltijsky posolok, 42-B

Цена 31 р. 50 к.

7372

Printed in the USSR